АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ТОМ
XXXIV

ВЫПУСК I ЯНВАРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



---

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ





Том XXXIV, 1960 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# ТЕРМОДИНАМИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

## (Обобщение теории Гиббса — Кюри — Вульфа)

**О. М. Полторак**

Основные задачи термодинамики дисперсных систем были поставлены и частично решены еще в прошлом веке Гиббсом [1], Кюри [2] и Вульфом [3]. Современное изложение этих вопросов приведено у В. К. Семенченко [4] (см. также [5, 6]). В дальнейшем результаты теории Гиббса — Кюри — Вульфа были широко использованы в работах по возникновению и росту новых фаз [7—14]. Однако здесь были найдены только многочисленные аспекты применения термодинамики дисперсных систем без существенного развития собственно термодинамической части теории. Та же картина повторилась и при развитии молекулярной теории кристаллов [15—19], так как и этот анализ был приближенным, а в термодинамическом аспекте он ограничивался разбором простейших соотношений.

Между тем в теории Гиббса — Кюри — Вульфа не было разработано какого-либо специального метода решения относящихся сюда задач, а в каждом случае заново использовались общие приемы термодинамики. Это привело не только к тому, что каждая задача ставилась и решалась независимо от других, но и к тому, что часто приближенные решения находились даже там, где столь же просто можно было бы дать точные.

При попытке обобщить теорию форм огранения кристаллов автором [20—23] было найдено, что в термодинамике дисперсных систем можно разработать единый метод решения относящихся сюда проблем. При этом с общих позиций можно рассмотреть как существующие результаты, которые оказались приближенными, так и получить ряд новых.

Изложение термодинамики дисперсных систем на основе этого метода и составляет предмет настоящей статьи.

### Система обозначений

В работе используются следующие обозначения.

Функции размерности энергии: $U$ — внутренняя энергия, $H \equiv U + pV$ — энтальпия, $F \equiv U - TS$ — свободная энергия, $Z \equiv H - TS$ — термодинамический потенциал.

Обобщенные силы: $T$ — температура, $p$ — давление, $\mu$ — химический потенциал, $\sigma$ — удельное (на единицу поверхности) значение избытка $F$ или $Z$ *, $\tau$ — удельное (на единицу длины ребер кристаллов) значение избытка $F$ или $Z$ *.

Обобщенные координаты: $S$ — энтропия, $v$ — объем, $n$ — число молей, $\Omega$ — площадь поверхности, $l$ — длина ребер кристаллов, $x$ — общее обозначение.

Система индексов. В связи с тем, что в термодинамике дисперсных систем учитывается различие значений параметров для объема системы и поверхности раздела фаз, здесь принята следующая система индексов, показывающая, к чему относится заданная величина $A$: к объему фазы $A^v$, площади поверхности раздела фаз $A^\Omega$

* Свободная энергия поверхности $F^\Omega$ и термодинамический потенциал $Z^\Omega$ совпадают, ибо они определены как «избытки» (см. ниже) соответствующих величин, отнесенные к единице площади $\Omega$ или длины ребер $l$ кристаллов, а не к объему тонкого поверхностного слоя, в котором они фактически сосредоточены. По этой причине различие на $pv$ не существенно.

или ребрам кристаллов $A^l$. Через $A^\delta$ обозначена величина $A$, рассчитанная для объема приповерхностного слоя раздела фаз, эффективная толщина которого обозначена $\delta$; $A^r$ или $A(r)$ — значение $A$ для отдельно взятого кристалла или капли, размер которой определяется параметром длины $r$. Соответственно $A^\infty$ — значение $A$ для «бесконечно протяженных» (практически $r > 10^{-4} - 10^{-5}$ *см*) фаз, $A^r_м$ означает, что величина $A$ отнесена к одному молю кристаллов или капель размера $r$.

Знаки суммирования. Для сокращения записи формул при суммировании по числу компонент всегда используется $\Sigma_j$, при суммировании по всем граням кристалла $\Sigma_i$, а для суммирования по всем ребрам $\Sigma_k$.

Остальные обозначения приведены в тексте.

## Модель системы. Метод размерностей

На рис. 1 схематически изображены частицы дисперсной фазы. Они представляют собой капли или кристаллы с определенной формой огранения. Условие постоянства формы огранения частиц существенно изменяет математический аппарат термодинамики, так как в основном уравнении:

$$dU = TdS - pdv + \Sigma_j \mu_j dn_j + \Sigma_i \sigma_i d\Omega_i + \Sigma_k \tau_k dl_k, \quad (1)$$

координаты $v$, $n_j$, $\Omega_i$ и $l_k$ не являются больше независимыми переменными, ибо, в отличие от протяженных фаз, мы не можем изменить поверхность равновесной частицы, не меняя ее объема и массы. Дифференциалы $dv$, $d\Omega_i$ и $dl_k$ оказываются взаимно связанными условием постоянства формы огранения. В свою очередь, это приводит к изменению ряда обычных соотношений (см. ниже) химической термодинамики.

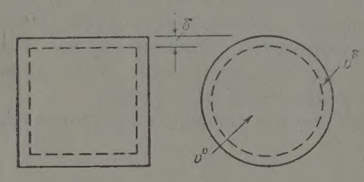


Рис. 1. Частицы дисперсной фазы. $\delta$ — толщина приповерхностного слоя, $v_\delta$ — его объем, $v = v^\delta + v^v$ — общий объем частицы

Математическая задача состоит в том, чтобы в явной форме выразить зависимость термодинамических параметров системы от размера и формы огранения частиц дисперсной фазы.

Для этой цели в теории Гиббса — Кюри — Вульфа использован метод, который, не являясь ни единственным, ни самым простым, оказался очень громоздким при попытке использовать его в общем случае, так как он связан с необходимостью детального рассмотрения задачи о форме огранения частиц. Между тем полученные результаты должны быть применимы к кристаллам любой формы огранения. Это наводит на мысль о возможности построения аппарата, не связанного с необходимостью детального рассмотрения геометрических задач. Им является метод размерностей, позволяющий в общем виде выразить взаимную зависимость координат в уравнении (1), не обращаясь к деталям строения моделей.

При вычислении «параметров» содержание этого метода состоит в том, чтобы для каждой из термодинамических величин не рассматривать отдельно характера ее изменения с изменением размера или формы огранения частиц, а искомые величины представить в виде однотипных функций от соответствующих свойств для единиц объема и площади поверхности раздела фаз и величин типа $\partial\Omega_i/\partial v$ и $\partial l_k/\partial v$, которые определяют относительные изменения «вкладов» объемных и поверхностных свойств и зависят только от формы огранения и массы частиц, но не от природы изучае-

мой величины, т. е. для величины $A^r$ необходимо найти

$$A^r = A\left(A^v,\ A^\Omega,\ \frac{\partial\Omega_i}{\partial v},\ \frac{\partial l_k}{\partial v}\right). \qquad (2)$$

В свою очередь, вид функций $\partial\Omega_i / \partial v$ и $\partial l_k / \partial v$ легко может быть найден из соотношений размерностей.

Для кристалла или капли с определенной формой огранения всегда имеют место соотношения:

$$v = g^v r^3;\ \Omega_i = g_i^\Omega r^2;\ l_k = g_k^l r, \qquad (3)$$

где $r$ — некоторый линейный параметр, выбор которого определяется соображениями удобства, а набор констант $g^v$, $g^\Omega$ и $g^l$ однозначно определяет форму огранения.

Из (3) следует, что

$$\frac{\partial\Omega_i}{\partial v} = \frac{2}{3}\frac{g_i^\Omega}{g^v}\frac{1}{r}, \qquad \frac{\partial l_k}{\partial v} = \frac{1}{3}\frac{g_k^l}{g^v}\frac{1}{r^2}, \qquad (4)$$

где коэффициенты 3, 2 и 1 возникли за счет дифференцирования величин, пропорциональных $r^3$, $r^2$ и $r$, так что дроби $^2/_3$ и $^1/_3$ выражают отношения числа измерений единицы поверхности, длины и объема частицы.

Из (4) следует, что (2) можно представить в общем виде

$$A^r = A(A^v,\ A^\Omega,\ A^l,\ r), \qquad (5)$$

где единственной переменной окажется размер частицы $r$, так как величины $A^v$, $A^\Omega$ и $A^l$ входят в (5) параметрически.

Применение метода размерностей, конечно, не сводится только к подсчету аддитивных свойств системы или их производных по массе, объему и прочее. С его помощью для дисперсных систем в общем виде могут быть проведены все обычные преобразования термодинамических соотношений.

Конкретные примеры использования этого метода даны ниже.

## Парциальные молярные величины. Парциальный объем

Среди парциальных величин парциальный молярный объем компонента в дисперсной фазе $\bar{V}_j$ играет особую роль. Определением величин $\bar{V}_j$ служит уравнение

$$dv = \Sigma_j \frac{\partial v}{\partial n_j} dn_j \equiv \Sigma_j \bar{V}_j dn_j, \qquad (6)$$

где $dv$ — изменение объема частицы за счет изменения ее массы на $\Sigma dn_j$.

В связи с тем, что плотность вещества в приповерхностном слое и в объеме фазы различна, $\bar{V}_j$ зависит от размера частицы. Чтобы не рассматривать непрерывное изменение величин при переходе через межфазовую границу, следуя Гиббсу, выделим условно приповерхностный слой толщины $\delta$, с объемом $v^\delta$ (рис. 1), для которого все свойства примем постоянными. Толщина слоя $\delta$ определяется из условия баланса общих значений экстенсивных свойств фазы. «Объемная» часть системы составляет $v^v$. По определению

$$v = v^v + v^\delta. \qquad (7)$$

Для каждой из этих частей парциальные величины определяются по обычным правилам, если учесть, что для каждого из компонентов $dn_j$ молей распределяются между внутренней частью фазы $dn^v$ и приповерх-

ностным слоем $dn_j^{\delta}$:

$$dv^v = \Sigma_j \frac{\partial v^v}{\partial n_j} dn_j^v \equiv \Sigma_j \bar{V}_j^v dn_j^v; \qquad (8)$$

$$dv^{\delta} = \Sigma_j \frac{\partial v^{\delta}}{\partial n_j} dn_j^{\delta} \equiv \Sigma_j \bar{V}_j^{\delta} dn_j^{\delta}. \qquad (9)$$

Здесь $\bar{V}^v = \partial v^v / \partial n_j$ соответствует «обычной» величине парциального объема, если не учитывать его зависимости от скачка давления в приповерхностном слое. Из (6), (7), (8) и (9) следует, что

$$dv = \Sigma_j \bar{V}_j dn_j = \Sigma_j \{\bar{V}_j^v dn_j^v + \bar{V}_j^{\delta} dn_j^{\delta}\}.$$

Отсюда для искомой величины парциального молярного объема $j$-го компонента в дисперсной фазе (это величина «средняя» между $\bar{V}^v$ и $\bar{V}^{\delta}$) получим

$$\bar{V}_j = \frac{\partial v}{\partial n_j} = \bar{V}_j^v \frac{\partial n_j^v}{\partial n_j} + \bar{V}_j^{\delta} \frac{\partial n_j^{\delta}}{\partial n_j}. \qquad (10)$$

Из величин $\partial n_j^{\delta} / \partial n_j$ или $\partial n_j^v / \partial n_j$ достаточно определить одну, так как

$$n_j = n_j^{\delta} + n_j^v \text{ или } \partial n_j^v / \partial n_j + \partial n_j^{\delta} / \partial n_j = 1.$$

Пусть концентрация $j$-го компонента в объемной части фазы равна $c_j^v$, а в приповерхностном слое $c_j^{\delta} = c_j^v + \Gamma_j / \delta$. Здесь $\Gamma_j$ — адсорбция $j$-го компонента.

Из соотношений:

$$n_j = n_j^{\delta} + n_j^v; \; n_j^{\delta} = c_j^{\delta} v^{\delta} \text{ и } n_j^v = c_j^v v^v,$$

следует, что

$$\frac{\partial n_j^{\delta}}{\partial n_j} = \frac{1}{1 + \frac{c_j^v}{c_j^{\delta}} \frac{\partial v^v}{\partial v^{\delta}}} \equiv f_j^{\delta}; \qquad \frac{\partial n_j^v}{\partial n_j} = \frac{1}{1 + \frac{c_j^{\delta}}{c_j^v} \frac{\partial v^{\delta}}{\partial v^v}} \equiv f_j^v = 1 - f_j^{\delta}.$$

Производная $\partial v^v / \partial v^{\delta}$ находится из соотношений размерности

$$v = g^v r^3; \; v^v = g^v (r - \delta)^3; \; v^{\delta} = g^v \{r^3 - (r - \delta)^3\}.$$

Отсюда мы получим

$$\frac{\partial v^v}{\partial v^{\delta}} = \frac{(r - \delta)^2}{\delta (2r - \delta)},$$

а для искомых величин

$$f_j^{\delta} = \frac{1}{1 + \frac{c_j^v}{c_j^{\delta}} \frac{(r - \delta)^2}{\delta (2r - \delta)}}, \quad f_j^v = \frac{1}{1 + \frac{c_j^{\delta}}{c_j^v} \frac{\delta (2r - \delta)}{(r - \delta)^2}}, \qquad (11)$$

где при $r \to \infty$, $f^{\delta} \to 0$, при $r \to \delta$, $f^{\delta} \to 1$, $f^v \to 0$. Из (10) и (11) следует, что искомая величина $\bar{V}_j$ равна

$$\bar{V}_j = \bar{V}_j^v \frac{1}{1 + \frac{c_j^v}{c_j^{\delta}} \frac{(r - \delta)^2}{\delta (2r - \delta)}} + \bar{V}_j^{\delta} \frac{1}{1 + \frac{c_j^{\delta}}{c_j^v} \frac{\delta (2r - \delta)}{(r - \delta)^2}} = \bar{V}_j^v \frac{\frac{\bar{V}_j^{\delta}}{\bar{V}_j^v} + \frac{c_j^v}{c_j^{\delta}} \frac{(r - \delta)^2}{\delta (2r - \delta)}}{1 + \frac{c_j^v (r - \delta)^2}{c_j^{\delta} (2r - \delta) \delta}}. \qquad (12)$$

ля однокомпонентных систем

$$dn^{\delta} = \frac{1}{\overline{V}^{\delta}}\, dv^{\delta};\ dn^{v} = \frac{1}{\overline{V}^{v}}\, dv^{v},$$

величина $\overline{V}$ получается из (12), если заменить соответствующие кон-нтрации обратными значениями $\overline{V}^{\delta}$ и $\overline{V}^{v}$. После несложных преобразо-ний получаем

$$\overline{V} = \overline{V}^{\delta} \frac{1 + \frac{(r-\delta)^2}{\delta(2r-\delta)}}{1 + \frac{\overline{V}^{\delta}}{\overline{V}^{v}} \frac{(r-\delta^2)}{\delta(2r-\delta)}} = \overline{V}^{\delta}\overline{V}^{v} \frac{r^2}{\overline{V}^{v}\delta(2r-\delta) + \overline{V}^{\delta}(r-\delta)^2}, \tag{13}$$

е по-прежнему $\overline{V} \to \overline{V}^{v}$ при $r \to \infty$ и $\overline{V} \to \overline{V}^{\delta}$ при $r \to \delta\ (r > \delta)$.

Для дисперсных систем существует и другой способ подсчета экстен-вных параметров, которому отвечает иное выражение для парциальных личин. Это — так называемый метод «избытков». Величина экстенсивного раметра для частиц размера $r$, $A_r$ по определению здесь принимается авной

$$A_r = a^{\infty} n(r) + a^{\Omega}\,\Omega\,(+\,a^{l} l),$$

е $a^{\infty}$, $a^{\Omega}$, $a^{l}$ — соответствующие удельные значения $A$. Этому отвечает едующая физическая картина: свойства системы как бы предполагаются изменными вплоть до геометрической поверхности раздела фаз $\{a^{\infty} n(r)\}$, фактическое изменение $A$ в приповерхностном слое корректируется личиной $a^{\Omega}\cdot\Omega$, т. е. «избыток» относится непосредственно к площади верхности раздела фаз без учета строения приповерхностного слоя. ак, например, принято определять функции размерности энергии.

Однако не следует думать, что на этом пути обходится решение проса о строении переходного слоя. Действительно, для парциальной личины $\overline{A}_j$ мы найдем

$$\overline{A}_j(r) = \frac{\partial A_r}{\partial n_j} = a_j^{\infty} + a_j^{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial n_j} = a_j^{\infty} + a_j^{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial v}\overline{V}_j. \tag{14}$$

тсюда видно, что использование метода «избытков» дает только то пре-мущество, что мы можем не рассматривать для каждого отдельного лучая характера изменения $A$ в приповерхностном слое и все сложности, вязанные с учетом строения этого слоя, перенести в вычисление парци-льного молярного объема $\overline{V}_j$, который неизбежно входит в окончательный езультат расчета.

Этим и объясняется особая роль $\overline{V}_j$ среди прочих парциальных величин.

В теории Гиббса — Кюри — Вульфа изменение $\overline{V}_j$ со степенью дис-ерсности системы не учитывалось.

## Полный потенциал вещества в дисперсной фазе

Химический потенциал $j$-го компонента по определению равен

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S,\,v,\,x_{in}} = \ldots = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{T.p.x_{in}}.$$

чевидно, что для дисперсной фазы эту производную взять нельзя, так ак нельзя изменить число молей равновесного кристалла, не меняя лощадь его поверхности $\Omega$, которая входит в число $x_{in}$. Соответствую-щая величина $\mu_j^{\infty}$ может быть найдена лишь для протяженных фаз, где тносительный вклад «поверхностных» свойств пренебрежимо мал, условие постоянства формы огранения не соблюдается.

В случае зависимых координат роль обобщенных сил в термодинамике играют полные потенциалы. Из уравнения (при $T$, $p = \text{const}$)

$$dZ = \Sigma_j \mu_j dn_j + \Sigma_i \sigma_i d\Omega_i + \Sigma_k \tau_k dl_k = \Sigma_j \left\{\mu_j + \Sigma_i \sigma_i \frac{\partial \Omega}{\partial n_j} + \Sigma_k \tau_k \frac{\partial l_k}{\partial n_j}\right\} dn_j$$

следует, что для дисперсных систем роль полного потенциала выполняет величина:

$$\mu_j^r = \mu_j^\infty + \Sigma_i \sigma_i \frac{\partial \Omega_i}{\partial n_j} + \Sigma_k \tau_k \frac{\partial l_k}{\partial n_j}, \tag{15}$$

где $\mu_j^\infty$ находится по обычным правилам термодинамики, определяется температурой, давлением и составом фазы и является химическим потенциалом $j$-го компонента в бесконечно протяженной (практически $r > 10^{-4}$—$10^{-5}$ *см*) фазе. Подробнее эти вопросы изложены в [22, 23].

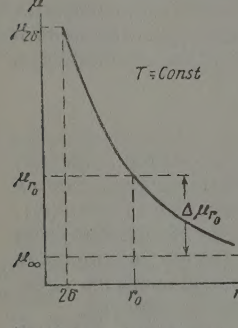



Рис. 2. Зависимость полного потенциала от размера частиц дисперсной фазы. График не является точным для $r \sim\sim 2\delta$;

Легко заметить, что если $\mu_j^\infty$ — парциальное молярное значение $Z$ для вещества в протяженной фазе, то $\mu_j^r$ — это такая же величина для дисперсной фазы, если $Z$ определено по способу «избытков». Уравнение (15) является аналогом общего соотношения (14), т. е.

$$\mu_j^r = \mu_j^\infty + \Sigma_i \sigma_i \frac{\partial \Omega_i}{\partial v} \overline{V}_j + \Sigma_k \tau_k \frac{\partial l_k}{\partial v} \overline{V}_j, \tag{16}$$

где произвольные $\partial \Omega_i / \partial v$ и $\partial l^k / \partial v$ находятся из уравнений (4). Подставляя значения этих производных, после несложных преобразований получим

$$\Delta \mu_j^r = \mu_j^r - \mu_j^\infty = \frac{\overline{V}_j}{g^v r^3}\left\{\frac{2}{3} \Sigma_i \sigma_i g_i^\Omega r^2 + \frac{1}{3} \Sigma_k \tau_k g_k^l r\right\} =$$

$$= \frac{\overline{V}_j}{v}\left\{\frac{2}{3} Z^\Omega(r) + \frac{1}{3} Z^l(r)\right\}, \tag{17а}$$

а для капель

$$\Delta \mu_j^r = \frac{\overline{V}_j}{v} \frac{2}{3} Z^\Omega = \frac{2}{3} \overline{V}_j \sigma \frac{\Omega}{v}, \tag{17б}$$

где $v$ — объем, а $\Omega$ — площадь поверхности одной капли.

Если в явном виде учесть зависимость $\overline{V}_j(r)$ при помощи (12), то вместо (17) мы получим

$$\Delta \mu_j^r = \left\{\frac{2}{3} Z^\Omega(r) + \frac{1}{3} Z^l(r)\right\} \frac{\overline{V}_j^v}{v} \frac{\dfrac{\overline{V}_j^\delta}{\overline{V}_j^v} + \dfrac{c_j^\delta}{c_j^\delta} \dfrac{(r-\delta)^2}{\delta(2r-\delta)}}{1 + \dfrac{c_j^v}{c_j^\delta} \dfrac{(r-\delta)^2}{\delta(2r-\delta)}}. \tag{18}$$

Следует подчеркнуть, что здесь $v$, $Z^\Omega$ и $Z^l$ относятся к свойствам одного кристалла или капли с размером, определяющимся параметром длины $r$.

В связи с тем, что

$$\frac{Z^\Omega}{v} \sim \frac{\text{const}}{r}, \quad \frac{Z^l}{v} \sim \frac{\text{const}}{r^2},$$

а $\overline{V}_j(r)$ плавно изменяется в пределах от $\overline{V}^v$ до $\overline{V}^\delta$, график функции $\Delta \mu_j(r)$ имеет вид, указанный на рис. 2. Естественно, что термодинамические уравнения имеет смысл применять только в области $r > 2\delta$, если $r$ определено аналогично радиусу шара.

Для однокомпонентных систем удобно оперировать с величинами, отнесенными к одному молю вещества, взятого в виде дисперсной фазы с определенным размером частиц. Если приближенно принять, что

$$\bar{V}^{\delta} \approx \bar{V}^{v}, \text{ то } \frac{\bar{V}}{v} = \frac{1}{n}.$$

Здесь $n$ — число молей в кристалле объема $v$. Из (17а) мы теперь получим

$$\mu_r - \mu_{\infty} \approx \frac{2}{3} Z_{\text{м}}^{\Omega} + \frac{1}{3} Z_{\text{м}}^{l}, \tag{17в}$$

а для капель

$$\mu_r - \mu_{\infty} \approx \frac{2}{3} Z_{\text{м}}^{\Omega}, \tag{17г}$$

где $Z_{\text{м}}^{\Omega}$, $Z_{\text{м}}^{l}$ — соответствующие мольные величины $\{Z^{\Omega, l} / n(r)\}$.

Приближенное уравнение (17г) было впервые получено Гиббсом, который считал его точным. В действительности оно становится тем точнее, чем больше $r$. Однако при этом одновременно

$$\mu_r - \mu_{\infty} \to 0,$$

когда сами соотношения (17) теряют свое значение. В той области степеней дисперсности, где имеет смысл находить $\Delta\mu_r$ (линейные размеры частиц $2 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ *см*), зависимостью $\bar{V}$ от размера частиц пренебрегать нельзя.

Чтобы перейти к рассмотрению мольных величин, для однокомпонентных систем введем величину эффективного мольного объема $\bar{\bar{V}}$ по уравнению:

$$v = \int_{0}^{n(r)} \bar{V} dn \equiv \bar{\bar{V}} n(r), \tag{19}$$

откуда $n = v / \bar{\bar{V}}$.

Вместо (17а) мы теперь можем записать, используя «мольные» величины:

$$\Delta\mu^{r} = \left\{\frac{2}{3} Z_{\text{м}}^{\Omega}(r) + \frac{1}{3} Z_{\text{м}}^{l}(r)\right\} \frac{\bar{V}}{\bar{\bar{V}}}. \tag{20а}$$

Так как $\bar{\bar{V}}$ — это среднее значение $\bar{V}$ в интервале изменения $r$ от $\delta$ до $r$, примем приближенно

$$\bar{\bar{V}} \approx \frac{\bar{V}^{\delta} + \bar{V}}{2}.$$

В этом случае из (20а) мы получим уравнение:

$$\Delta\mu^{r} \approx \left\{\frac{2}{3} Z_{\text{м}}^{\Omega}(r) + \frac{1}{3} Z_{\text{м}}^{l}\right\} \frac{2\bar{V}}{\bar{V}^{\delta} + \bar{V}}, \tag{20б}$$

все же более точное, чем (17в). Так как плотность вещества в приповерхностном слое повышена ($\bar{V}^{\delta} < \bar{V}^{v}$), то всегда

$$\frac{\bar{V}}{\bar{\bar{V}}} > 1, \tag{21}$$

и полный потенциал вещества при заданной степени дисперсности всегда оказывается более высоким, чем рассчитанный по уравнению Гиббса.

Для однокомпонентных дисперсных систем (в отличие от протяженных

фаз) полный потенциал вещества всегда меньше удельного (на моль) термодинамического потенциала. Из общего соотношения:

$$Z = Z^v + Z^\Omega + Z^l = C_1 n + C_2 n^{2/3} + C_3 n^{1/3},$$

следует, что всегда

$$\frac{Z}{n} = C_1 + C_2 n^{-1/3} + C_3 n^{-2/3} > \frac{\partial Z}{\partial n} = C_1 + \frac{2}{3} C_2 n^{-1/3} + \frac{1}{3} C_3 n^{-2/3}.$$

В различных формулах для $\mu^r$ фигурируют множители $^2/_3$ перед $Z^\Omega$ и $^1/_3$ перед $Z^l$. Дроби $^2/_3$ и $^1/_3$ не являются случайными величинами. Числа 3, 2 и 1 в этих выражениях появляются за счет дифференцирования величин, пропорциональных $r^3$, $r^2$ и $r\,(n,\ \Omega,\ l)$, а $^2/_3$ и $^1/_3$ — это отношения числа изменений элементов поверхности и длины к числу измерений элемента объема.

Химический потенциал $j$-го компонента в бесконечно протяженной фазе определяется объемными свойствами этой фазы и равен

$$\mu_j^\infty = \left(\frac{\partial Z}{\partial n}\right)_{p,\,T,\,x_{in}}.$$

Однако это не означает, что всегда можно отождествить $\mu^\infty$ и $\mu^v$. Дело в том что при равновесии для дисперсных фаз полные потенциалы в точках, расположенных на поверхности и в объеме частицы должны быть равны. Это достигается за счет возникновения в приповерхностном слое скачка давления $\Delta p^r$, по величине равного

$$\Delta p^r = \frac{\Delta \mu_j^r}{\overline{V}_j} = \frac{1}{v}\left\{\frac{2}{3} Z^\Omega(r) + \frac{1}{3} Z^l(r)\right\}; \tag{22}$$

поэтому равенство потенциалов в указанных точках можно записать в виде

$$\mu_j^\infty + \frac{\overline{V}_j}{v}\left(\frac{2}{3} Z^\Omega + \frac{1}{3} Z^l\right) = \mu_j^\infty + \Delta p^r \overline{V}_j \,(= \mu_j^r).$$

Отсюда ясно, что в общем случае нельзя отождествлять объемную часть полного потенциала для дисперсных систем (она просто равна $\mu_j^r$) с химическим потенциалом для протяженных фаз $\mu_j^\infty$.

В связи с тем, что скачок давления $\Delta p^r$, так же как и величина $\{^2/_3 Z^\Omega + {}^1/_3 Z^l\}$, являются общим свойством дисперсной фазы, которое не распределяется «по компонентам», величины $\Delta\mu_j^r$ для всех компонентов изменяются симбатно и независимо от $\mu_j^\infty$, а численные значения $\Delta\mu_j^r$ отличаются лишь множителями $\overline{V}_j$.

### Полный потенциал для частиц с изменяющейся формой огранения

Уравнения, приведенные выше, определяют полный потенциал вещества для частиц с постоянной формой огранения. Это означает, что для любой массы кристалла или капли их внешний облик может отличаться только за счет преобразования подобия.

Однако в общем случае приходится рассматривать кристаллы с неплоскими гранями и капли несферической формы, для которых равновесная форма огранения может оказаться зависящей от массы. В этом случае совокупность величин $g^v$, $g_i^\Omega$, $g_k^l$, однозначно определяющих форму огранения, не является больше набором констант.

Математическая сторона проблемы решается просто. В общем случае следует учесть, что величины $g$ являются функциями безразмерных параметров, в качестве которых наиболее естественно выбрать $r/\delta$. Совокуп-

ость функций:

$$g^v\left(\frac{r}{\delta}\right), \quad g_i^\Omega\left(\frac{r}{\delta}\right) \text{ и } g_k^l\left(\frac{r}{\delta}\right) \tag{23}$$

днозначно описывает изменение формы огранения с изменением массы астиц, причем набор (23) выбирается так, чтобы всегда удовлетворялись словия

$$v = g^v r^3,\ \Omega_i = g_i^\Omega r^2,\ l_k = g_k^l r. \tag{24}$$

ак как при изменении формы огранения линейные частицы не остаются заимно пропорциональными, выбор «параметра длины» $r$ уже не являетя безразличным. Вероятно, наиболее просто определить $r$ из условия

$$g^v \equiv 1 \qquad \text{или} \qquad v = r^3.$$

В общем случае величина $r$ теперь не соответствует ни одному из лиейных параметров кристалла или капли; $r$ — это длина ребра некотоого «эквивалентного куба», объем которого совпадает с объемом частицы роизвольной формы огранения.

Из общего уравнения для полного потенциала

$$\mu_j^r = \mu_j^\infty + \left\{\Sigma_i \sigma_i \frac{\partial \Omega_i}{\partial v} + \Sigma_k \tau_k \frac{\partial l_k}{\partial v}\right\}$$

и соотношений (24) следует, что для кристаллов с параметром длины $r = r_0$ и изменяющейся с массой формой огранения

$$\mu_j^{r_0} = \mu_j^\infty + \frac{\overline{V}_j}{v}\left\{\frac{2}{3} Z^\Omega(r_0) + \frac{1}{3} Z^l(r_0)\right\} +$$

$$+ \overline{V}_j\left\{r_0^2\, \Sigma_i \sigma_i \left(\frac{\partial g_i^\Omega}{\partial r^3}\right)_{r=r_0} + r_0\, \Sigma_k \tau_k \left(\frac{\partial g_k^l}{\partial r^3}\right)_{r=r_0}\right\} =$$

$$= \mu_j^\infty + \Delta\mu_j^r\,(\text{пост. форм. огр.}) + \overline{V}_j\left\{\frac{1}{3}\, \Sigma_i\, \sigma_i \left(\frac{\partial g_i^\Omega}{\partial r}\right)_{r=r_0} + \frac{1}{3 r_0}\, \Sigma \tau_k \left(\frac{\partial g^l}{\partial r}\right)_{r=r_0}\right\}. \tag{25}$$

Сравнивая выражения (17а) и (25), легко заметить, что их различие бусловлено лишь последним слагаемым в (25), эту величину можно наавать «потенциалом изменяющейся формы огранения» или, короче,— «поенциалом формы». Возникновение подобных величин не предусматриваюсь в теории Гиббса — Кюри — Вульфа.

С точки зрения анализа размерностей появление «потенциала формы» вляется вполне естественным, так как он отображает возникновение поых функциональных соотношений между геометрическими параметрами астиц с изменяющейся формой огранения. При этом понятен также адитивный, а не мультипликативный характер поправки к величинам, писывающим свойства частиц с постоянной формой огранения. Изменение формы огранения с массой частицы не должно сказаться на множителях, тоящих перед $Z^\Omega$ и $Z^l$, так как $^2/_3$ и $^1/_3$ — это отношения числа измереий элементов площади, длины и объема, одинаковые для любой из форм огранения, в том числе и для изменяющейся. Вместе с тем поправку необходимо вносить. Следовательно, она должна иметь аддитивный характер.

## Работа образования кристалла из расплава или пара

Для простоты ограничимся рассмотрением однокомпонентных систем и частиц с постоянной формой огранения.

Разность значений $Z$ для кристалла и расплава в расчете на $n$ молей составляет

$$\Delta Z_{\text{обр}} = Z_{\text{крист}}(n) - Z_{\text{жидк}}(n) = \mu^\infty n + Z^\Omega(n) + Z^l(n) - \mu_{\text{жидк}} n, \tag{26}$$

так как для протяженной жидкой фазы $\mu_{жидк}$ — это удельное значение $Z_{жидк}$.

Если переохлажденная жидкость находится в равновесии с кристаллами размера $r = r_0$, то условием этого является

$$\mu_{жидк} = \mu_{крист}(r_0).$$

Из этого уравнения и (26) видно, что на 1 моль кристаллов размера $r_0$ работа образования равна разности между удельным значением $Z$ для кристаллов и их полным потенциалом

$$\Delta Z^{м}_{обр}(r_0) = \frac{Z(r_0)}{n(r_0)} - \mu(r_0). \qquad (27)$$

Используя (17а), получим (в расчете на любое, но для всех $Z$ слагаемых одинаковое число молей)

$$\Delta Z_{обр}(r_0) = Z^{\Omega}(r_0) + Z^{l}(r_0) - n\frac{\bar{V}}{v}\left\{\frac{2}{3}Z^{\Omega}(r_0) + \frac{1}{3}Z^{l}(r_0)\right\}. \qquad (28а)$$

Если ввести в рассмотрение эффективный мольный объем $\bar{\bar{V}}$, то из определения этой величины (19) следует, что

$$\Delta Z_{обр} = Z^{\Omega}(r_0)\left\{1 - \frac{2}{3}\frac{\bar{V}}{\bar{\bar{V}}}\right\} + Z^{l}(r_0)\left\{1 - \frac{1}{3}\frac{V}{\bar{\bar{V}}}\right\}. \qquad (28б)$$

Если воспользоваться приближенным соотношением

$$\bar{\bar{V}} \approx \frac{\bar{V}^{\delta} + \bar{V}}{2},$$

то мы найдем, для $\Delta Z_{обр}$ капель

$$\Delta Z_{обр}(r_0) = Z^{\Omega}(r_0)\left\{1 - \frac{2}{3}\frac{2\bar{V}(r_0)}{\bar{V}^{\delta} + \bar{V}(r_0)}\right\}. \qquad (29)$$

В связи с тем, что плотность вещества в приповерхностном слое повышена, всегда имеет место неравенство (21)

$$\frac{\bar{V}}{\bar{\bar{V}}} > 1.$$

В связи с этим для кристаллов всегда можно записать, что

$$\Delta Z_{обр} < \frac{1}{3}Z^{\Omega} + \frac{2}{3}Z^{l}, \qquad (30а)$$

а для капель

$$\Delta Z_{обр} < \frac{1}{3}Z^{\Omega}. \qquad (30б)$$

В теории Гиббса не учитывалась зависимость от дисперсности мольного объема, в связи с чем для капель было получено уравнение

$$\Delta Z_{обр} = \frac{1}{3}Z^{\Omega}, \qquad (31)$$

применение которого к скорости возникновения новых фаз привело к хорошо известным затруднениям теории, так как оказалось, что при достигаемых на опыте пересыщениях скорость кристаллизации должна быть пренебрежимо мала (фактически это не так).

Неравенства (30) по крайней мере частично устраняют это несоответствие. Вместе с тем следует подчеркнуть, что для частиц, находящихся в равновесии с переохлажденной жидкостью, $\Delta Z_{обр}$ никогда не

может быть меньше

$$\frac{1}{3}Z^{\Omega}(2\delta)+\frac{2}{3}Z^{l}(2\delta)>0,$$

так как при линейных размерах частиц, приближающихся к $2\delta$,

$$\bar{V}\to\bar{V}^{\delta} \text{ и } \frac{\bar{V}}{\bar{\bar{V}}}\to 1.$$

Поэтому для равновесных частиц размера $r_0$

$$\Delta Z_{\text{обр}}(r_0)>\frac{1}{3}Z^{\Omega}(2\delta)+\frac{1}{3}Z^{l}(2\delta)>0,$$

где $r_0>2\delta$ и $r$ имеет смысл параметра, аналогичного длине ребра кристалла.

Для частиц, не находящихся в равновесии с расплавом, возможен и другой знак неравенства.

Если необходимо выразить $\Delta Z_{\text{обр}}$ через параметры длины кристалла, то можно воспользоваться соотношениями:

$$v=g^{v}r^{3};\ \Omega_i=g_i^{\Omega}r^{2},\ l_k=g_k^{l}r,$$

откуда

$$\Delta Z_{\text{обр}}(r_0)=r_0^2\sum_i\sigma_i g_i^{\Omega}\left\{1-\frac{2}{3}\frac{n(r_0)\,\bar{V}}{g^{v}r_0^3}\right\}+r_0\,\Sigma_k\tau_k g_k^{l}\left\{1-\frac{1}{3}\frac{n(r_0)\,\bar{V}}{g^{v}r_0^3}\right\}.$$

Это уравнение, как и (28), может быть упрощено если сделать соответствующие предположения о величине $V$.

Рассмотрим теперь вопрос об изменении термодинамического потенциала для системы, состоящей из одного моля переохлажденной жидкости, когда в ней происходит рост одного кристалла. На рис. 3 приведен график зависимости $Z_{\text{сист}}$ от размера образующегося кристалла $r$.

Аналитически кривая $Z(r)$ при $r>2\delta$ описывается уравнением

$$Z_{\text{сист}}(r)=\mu_{\text{жидк}}\{1-n(r)\}+n(r)\,\mu^{\infty}+Z^{\Omega}(r)+Z^{l}(r)=$$
$$=\mu_{\text{жидк}}-n(r)\,\Delta\mu(r_0)+r^2\Sigma_i\sigma_i g_i^{\Omega}+r\Sigma_k\tau_k g_k^{l}, \qquad (32)$$

где $r_0$ — параметр длины для кристаллов, находящихся в равновесии с переохлажденной жидкостью $\mu_{\text{жидк}}=\mu^{r_0}$, а $n(r)$ — число молей в кристалле произвольного размера. Это уравнение удовлетворяет граничным условиям:

$$\text{при } r\to 0\quad Z_{\text{сист}}=\mu_{\text{жидк}}\ (=\mu^{r_0}),\ \left(\frac{\partial Z}{\partial r}\right)_{r=0}=\Sigma_k\tau_k g_k^{l}>0.$$

Здесь уравнение не является точным, так как при $r<2\delta$ кристалл не представляет собой новой фазы, а является структурной флуктуацией в жидкости.

$$\text{При } r\to\infty\quad Z_{\text{сист}}=\mu^{\infty}<\mu_{\text{жидк}},$$

так как для $n=1$ с любой степенью точности, имеющей физический смысл, относительной величиной $Z^{\Omega}$ можно пренебречь.

$$\text{При } r=r_0\quad Z_{\text{сист}}(r_0)>Z_{\text{сист}}(0)=\mu_{\text{жидк}},\ \left(\frac{\partial Z}{\partial r}\right)_{r=r_0}=0,\ Z_{\text{сист}}(r_0)-Z_{\text{сист}}(0)=$$
$$=\Delta Z_{\text{обр}}(r_0);$$

$$\text{при } r>r^{*}\quad Z(r^{*})<Z(0)$$

и кристаллизация не требует затраты свободной энергии. Привычка к свойствам протяженных фаз, когда химические потенциалы равны соответствующим удельным (на 1 моль) значениям $Z$ может вызвать вопрос:

почему при $r = r_0$ $Z_{\text{сист}}(r_0) > Z(0)$, несмотря на то, что в этих условиях $\mu(r_0) = \mu_{\text{жидк}}$. Из содержания этого раздела ясно, что это неравенство как раз и вызвано отличием удельного значения $Z$ для дисперсных систем от их полного потенциала.

Отметим также условность построения рис. 3, так как отрезок $AB$ фактически несоизмерим с $BC$. $AB$ — это работа образования одного кристалла размером $r_0$. Из (32) и (28а) следует, что

$$AB = Z_{\text{сист}}(r_0) - Z_{\text{сист}}(0) = Z^{\Omega}(r_0) + Z^{l}(r_0) - n(r_0)\,\Delta\mu(r_0) \ll BC,$$

так как $BC$ определяется «мольной» величиной

$$BC = \mu_{\text{жидк}} - \mu^{\infty} = \Delta\mu(r_0),$$

а число молей $n(r_0)$ при всех имеющих физический смысл степенях пресыщения удовлетворяет условию $n(r_0) \ll 1$.

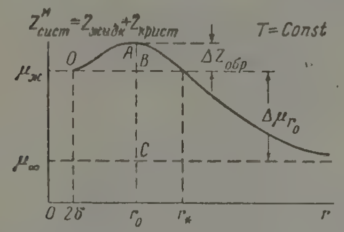



Рис. 3. Изменение термодинамического потенциала системы при изотермической кристаллизации одного моля переохлажденной жидкости. График не является точным для $r \sim 2\delta$; $T$ = const

## Условия устойчивости формы огранения кристалла

Форма огранения кристалла определяет закон относительного развития граней различного вида. Чтобы найти этот закон, нужно условия равновесия кристалла в явном виде выразить через параметры, определяющие форму огранения. Приведенные выше соотношения применимы к кристаллам с любой формой огранения, в связи с чем наиболее удобным было оперировать с одним линейным параметром $r$ и набором констант $g^v$, $g^{\Omega}$ и $g_i^k$, которые хотя и определяют форму огранения, но детальнее не рассматриваются.

Здесь, следуя Кюри и Вульфу, удобнее перейти от этого способа к описанию формы огранения при помощи $N$ параметров $r_i$, равных расстоянию по нормали от некоторой точки в объеме кристалла (например, центра тяжести) до каждой из $N$ граней.

Математическая сторона вопроса теперь состоит в том, чтобы выразить все $\Omega_i$ и $l_k$ через набор величин $r_i$. Для этого опять удобно пользоваться соотношениями размерности

$$\Omega_i = b_i r_i^2, \tag{33а}$$

$$l_k = c_{ki} r_i, \tag{33б}$$

$$i = 1, \ldots, N, \; k = 1, \ldots, M_i.$$

Двойной индекс при постоянной $c_{ki}$ связан с тем, что $i$-ая грань может иметь ребра различного типа; $M_i$ — это число ребер $i$-й грани. Объем кристалла $v$ можно представить как сумму объемов пирамид, основаниями которых служат $N$ граней кристалла, а все вершины лежат в центре тяжести:

$$v = \Sigma_{i=1}^{i=N} a_i r_i^3. \tag{33в}$$

Если все грани кристалла плоские, то константы $a_i$ и $b_i$ связаны соотношением

$$a_i = \frac{b_i}{3}, \tag{33г}$$

так как объем пирамиды $a_i r_i^3$ равен произведению $^1/_3$ высоты $r_i$ на площадь основания $b_i r_i^2$.

Для устойчивой формы огранения термодинамический потенциал кристалла должен иметь абсолютный или относительный минимум по отношению к вариации параметров $r_i$ при $p, T = \text{const}$.

Соотношения:

$$\delta Z_{\text{крист}} = 0 \text{ и } \delta (Z^{\Omega} + Z^{l}) = 0 \text{ при } n = \text{const}$$

эквивалентны, так как при $n, v = \text{const}$ объемная часть $Z$ остается неизменной.

Теперь условия устойчивости формы огранения можно записать в виде

$$\delta \left\{ \Sigma_i \left( \sigma_i b_i r_i^2 + \frac{1}{2} \Sigma_{k=1}^{k=M_i} \tau_k c_{ki} r_i \right) \right\} = 0, \tag{34}$$

где допустимы только такие вариации $r_i$, при которых

$$\delta n = \frac{\delta v}{\overline{\overline{V}}} = \frac{1}{\overline{\overline{V}}} \delta \Sigma_i a_i r_i^3 = 0. \tag{35}$$

В (34) множитель $^1/_2$ перед $\Sigma_k$ возникает за счет того, что каждое ребро принадлежит двум граням. Умножая (35) на постоянную $W_{\Phi}$ и складывая (34) и (35), получим, проведя варьирование,

$$\Sigma_i \left\{ 2\sigma_i b_i r_i + \frac{1}{2} \Sigma_{k=1}^{k=M_i} \tau_k c_{ki} - \frac{W_{\Phi}}{\overline{\overline{V}}} 3 a_i r_i^2 \right\} \delta r_i = 0,$$

где все $\delta r_i$ теперь можно считать независимыми. Отсюда следует, что для любой из граней устойчивой формы огранения

$$\frac{2\sigma_i \overline{\overline{V}}}{r_i} \frac{b_i}{3a_i} + \frac{\overline{\overline{V}}}{6 a_i r_i^2} \Sigma_{k=1}^{k=M_i} \tau_k c_{ki} = W_{\Phi}, \quad i = 1, 2, \ldots, N, \tag{36}$$

а для кристаллов с плоскими гранями

$$\frac{2\sigma_i \overline{\overline{V}}}{r_i} + \frac{\overline{\overline{V}} \varepsilon_i}{3 a_i r_i^3} = W_{\Phi}, \quad i = 1, 2, \ldots, N. \tag{37}$$

Здесь для сокращения записи свободная энергия ребер, приходящаяся на $i$-ю грань, обозначена через $\varepsilon_i$

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} \Sigma_{k=1}^{k=M_i} \tau_k c_{ki} r_i.$$

В заключение отметим, что приведенный здесь вывод в равной мере относится как к одно-, так и к многокомпонентным кристаллам. Различия возникают только при интерпретации величины $v$. Стоит также подчеркнуть, что для вывода соотношений (36) и (37) не используется предположение о том, что поверхностная свободная энергия кристалла имеет абсолютный минимум. Эти вопросы подробнее рассмотрены ниже.

### 4. Равновесные и квазиравновесные формы огранения. Роль реберной энергии

Условия устойчивости формы огранения кристалла выражаются уравнением (36). Они могут быть осуществлены множеством способов, так как общее число видов граней для данного вещества всегда превышает необходимое для построения некоторого $N$-гранника. Этой возможности отвечает набор допустимых форм огранения кристалла, каждая из которых при $n = \text{const}$ характеризуется своим значением $W_{\Phi}$. Однако сказанное не означает, что все эти формы огранения являются в равной мере устойчивыми, так как (36) определяет только закон взаимного развития гра-

ней, принадлежащих к одной форме огранения, но сама форма огранения может оказаться неустойчивой за счет возникновения и роста новых граней, принадлежащих к более устойчивой форме.

Возникает естественный вопрос: как среди всех мыслимых форм огранения выделить те, которые отвечают абсолютной или относительной устойчивости кристаллов.

Задача о множестве форм огранения не была поставлена в теории Кюри — Вульфа, несмотря на то, что в ней было получено соотношение:

$$\frac{\sigma_i}{r_i} = W, \qquad (38)$$

по форме близкое к (36). Существенное отличие уравнений (36) и (38) состоит в том, что (38) относится к единственной — абсолютно устойчивой форме огранения, которой отвечает абсолютный минимум $Z^{\Omega}$, тогда как (36) описывает некоторое множество форм огранения.

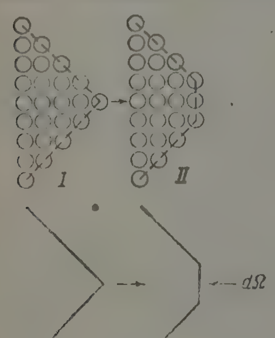



Рис. 4. График, поясняющий условие образования новых форм огранения и затрату «реберной» энергии при этом процессе. I — ф-ая форма огранения; II — зародышевая грань (ф—1)-ой формы огранения

Чем вызвано такое различие?

Теория многообразия форм огранения не могла быть развита раньше, так как не была достаточно осознана специфическая роль реберной энергии кристаллов, а без одновременного учета энергии граней и ребер кристаллов построение такой теории принципиально невозможно.

При рассмотрении вопроса о формах огранения кристаллов особое значение реберной энергии вовсе не сводится к тому, что в соответствующих уравнениях появляется некоторая — часто небольшая — поправка на свободную энергию ребер. Дело в том, что она играет роль «термодинамического барьера, разделяющего формы огранения. Поэтому, если при общем анализе вопроса заранее опустить соответствующую ей поправку, то, как и в теории Гиббса — Кюри — Вульфа, окажется, что все формы огранения, кроме одной, являются абсолютно неустойчивыми, так как для кристалла здесь может быть найден лишь один минимум $Z$, соответствующий абсолютному минимуму $Z^{\Omega}$ при $n = \text{const}$, $T = \text{const}$, $p = \text{const}$. По этой причине (38) описывает единственную форму огранения.

Другая картина наблюдается при учете реберной энергии. Переход от одной формы огранения к другой начинается с образования зародышевой грани необходимого типа. Если грани, отвечающие новой, (ф — 1)-ой, форме огранения, возникают вдоль ребер исходной ф-ой формы, то, даже для «бесконечно малой» грани, вместо одного ребра образуется сдвоенное (рис. 4), образование которого требует затраты свободной энергии

$$(2\tau_k^{(\phi-1)} - \tau_k^{\phi})\, l_k > 0.$$

С точки зрения молекулярных представлений, конечно, нельзя говорить о бесконечно малой грани, но упомянутой затрате энергии можно сопоставить энергию отрыва цепочки атомов вдоль ребра кристалла (рис. 4).

Таким образом переход от одной формы огранения к другой начинается с затраты свободной энергии реберного типа

$$\Delta Z_{\phi\to\phi-1} = \Sigma_k\,(2\tau_k^{\phi-1} - \tau_k^{\phi})\, l_k > 0,$$

где суммирование проведено по всем ребрам ф-ой формы, вдоль которых зарождаются грани (ф—1)-ой формы.

Сказанное можно проиллюстрировать построением, приведенным на рис. 5. Если порядок нумерации форм огранения выбрать таким, чтобы возрастающим значением ф отвечал ряд возрастающих значений $W_ф$ (при $n = \text{const}$), то без учета реберной энергии зависимость $Z(ф)$ при $n = \text{const}$ имеет вид плавно возрастающей кривой (рис. 5, $a$). Этому отвечает устойчивость единственной формы огранения для которой $Z^{\Omega}$ имеет абсолютный минимум. Эта картина отвечает теории Кюри — Вульфа. С учетом реберной энергии эта «кривая» становится полиэкстремальной (рис. 5), т. е. кроме абсолютного минимума $Z^{\Omega}$ появляется еще некоторое множество относительных минимумов $Z^{\Omega}$, которым отвечает набор «квазиравновесных» форм огранения. (На рис. 5 нецелочисленные значения ф отвечают неустойчивым состояниям смешанных форм огранения.)

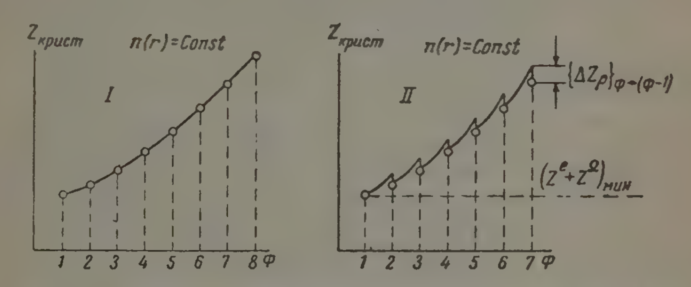



Рис. 5. Термодинамический потенциал кристаллов с различной формой огранения при $n = \text{const}$, $T = \text{const}$. $I$ — без учета «реберной» энергии; $II$ — с учетом «реберной» энергии. Величина $\{\Delta Z\}_{ф \to ф \to 1}$ играет роль термодинамического барьера при изменении формы огранения

Теперь мы в состоянии дать ответ на вопрос, поставленный в начале этого раздела.

Абсолютно устойчивой является та форма огранения, для которой при $n = \text{const}$ величина $W_ф$ для системы уравнений (36) имеет минимальное значение. Этому отвечает состояние с абсолютным минимумом $Z^{\Omega}$.

Относительно устойчивыми или квазиравновесными являются такие формы огранения для которых комплекс отвечающих им граней не содержит граней, общих с гранями другой формы огранения, а зарождение граней в вершинах многогранника ($\Delta Z_{ф \to ф-1} = 0$) не приводит к снижению $Z^{\Omega}$. В этом случае изменение формы огранения должно сопровождаться первоначальной затратой свободной энергии, в связи с чем каждой из квазиравновесных форм огранения должен соответствовать относительный минимум $Z^{\Omega}$ при постоянной массе кристалла.

До тех пор, пока рассматриваются кристаллы одинаковой массы, ряду величин

$$W_1 < W_2 < W_3 < \ldots$$

отвечает ряд односторонних переходов, которые становятся возможными после преодоления барьера $\Delta Z_{ф \to ф-1}$

$$ф_1 \leftarrow ф_2 \leftarrow ф_3 \leftarrow.$$

Однако кристаллы с различными формами огранения могут находиться в равновесии, если взять кристаллы с определенным соотношением масс.

Наиболее просто эта задача решается графически при помощи построения, аналогичного рис. 3. Этот рисунок относится к случаю роста

кристалла с заданной формой огранения ($\phi = \text{const}$), а полная картина передается поверхностью $Z(r, \phi)$. На рис. 6 приведена проекция на плоскость двух сечений этой поверхности, соответствующих $\phi = 1$ и $\phi = 2$. Взаимное расположение кривых $Z_1(r)$ и $Z_2(r)$ определяется условием равновесия с переохлажденной жидкостью кристаллов с размером $r_а^{\text{I}}$ для первой формы огранения и $r_б^{\text{II}}$ — для второй

$$\mu_{\text{жидк}} = \mu(r_а^{\text{I}}) = \mu(r_б^{\text{II}}),$$

так как этим определяется взаимное расположение максимумов на кривых $Z(r)$. Здесь $A_1B_1$ и $A_2B_2$ по-прежнему определяют работу образования кристаллов, находящихся в метастабильном равновесии друг с другом и с переохлажденной жидкостью. При заданной степени пересыщения более устойчивой форме огранения отвечают кристаллы меньшей массы, так как

$$r_а^{\text{I}} < r_б^{\text{II}}, \text{ т. е. } n(r_а^{\text{I}}) < n(r_б^{\text{II}}) \text{ и } Z(r_а^{\text{I}}) < Z(r_б^{\text{II}}).$$

Эти неравенства имеют место в связи с тем, что повышение химического потенциала для дисперсной фазы при $n = \text{const}$ пропорционально константам $W_\phi$ в (36). Благодаря этому кривая $\mu^{\text{II}}(r)$ лежит везде выше кривой $\mu^{\text{I}}(r)$, а $Z_{\text{сист}}^{\text{II}}(r)$ — выше $Z_{\text{сист}}^{\text{I}}(r)$.

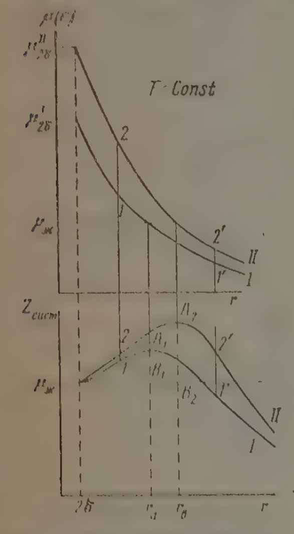



Рис. 6. Равновесие кристаллов с различными формами огранения (*I* и *II*). При $n = \text{const}$ кристаллы с формой огранения *II* всегда неустойчивы (переход 2 → 1), но кристаллы формы *I* с размером $r = r_а$ равновесны с кристаллами *II* формы огранения при $r = r_в$

### Концепция минимума поверхностной свободной энергии и строение поверхности реальных кристаллов. Кристаллы с дислокациями

Форма огранения и строение поверхности реальных кристаллов практически никогда не являются совершенными. Однако этот факт обычно трактуется как случайное явление, как свойство неравновесных систем, недоступное термодинамической обработке. Основанием для такого заключения служит прочно укоренившееся представление о минимальности поверхностной свободной энергии равновесного кристалла.

Этот разрыв между опытом физической кристаллографии и результатами термодинамической теории по крайней мере частично может быть сокращен изложенными выше представлениями об относительном, а не абсолютном минимуме $Z^{\Omega}$ для форм огранения, доступных термодинамическому анализу. Близкие понятия абсолютного и относительного минимума свободной энергии отвечают существенно различному физическому смыслу задачи, так как теоретически ожидаемой является уже не единственная форма идеального кристалла, а некоторое множество квазиравновесных форм огранения, которому можно сопоставить наблюдаемое на опыте разнообразие форм огранения реальных кристаллов. Из сказанного ясно, что аналогия между поведением кристалла и капли является значительно более отдаленной, чем принято думать.

Эти результаты можно дополнить еще в одном отношении. Выше предполагалось, что грани, относящиеся к каждой из квазиравновесных форм, являются совершенными. Между тем и кристаллографически несовершенные грани могут рассматриваться в термодинамике, если их превращение в «идеальные» грани происходит с первоначальной затратой свободной энергии.

Примером неравновесных граней такого типа могут служить грани дислокациями [6, 24—26].

Основным для нас свойством таких граней является то, что их рост не риводит к уничтожению дислокаций, а переход к идеальной структуре ристалла не может протекать как термодинамически самопроизвольный роцесс (требуется первоначальная затрата свободной энергии).

Условия устойчивости формы огранения здесь имеют вид, аналогичый (36):

$$\frac{2\sigma_i(D)}{r_i}\,\frac{b_i}{3a_i} + \frac{\varepsilon_i \bar{V}}{3a_i r_i^3} = W_\Phi, \qquad \Phi = 1, 2, \ldots, \tag{39}$$

тем лишь отличием, что для граней с дислокациями соответствующие м $\sigma_i(D)$ параметрически зависят от числа и взаимного расположения ислокаций на грани. Поэтому наличие дислокаций изменяет не только троение грани, но и внешний облик квазиравновесного кристалла.

Вместе с тем следует учитывать, что на этом пути можно только анализировать следствия, вызванные наличием в кристалле граней с дислокациями, но что само число дислокаций не может быть найдено в пределах исто термодинамической теории. Более того, формы спиралей роста на ранях кристаллов часто определяются кинетикой роста кристаллов, а не ребованиями термодинамики. В этом случае изложенные представления е применимы. Квазиравновесная форма грани с дислокациями может ыть найдена обычным путем: равновесную форму спирали (или их набоа) можно найти из условия относительного минимума $Z^\Omega$, совместимого существованием на грани заданного числа дислокаций, взаимное распоожение которых можно считать начальным условием задачи.

## Адсорбция в дисперсных системах

Для многокомпонентных систем состав объемной части фазы и поверхостного слоя не совпадают. Адсорбцией $j$-го компонента называется велиина

$$\Gamma_j = \left(\frac{\partial n_j}{\partial \Omega}\right)_{c_{in}^v} = \left(\frac{\partial n_j^\delta}{\partial \Omega}\right)_{c_{in}^v}, \tag{40}$$

це символ $(\ )_{c_{in}^v}$ означает «при постоянном составе внутренней части азы». Физический смысл $\Gamma_j$ состоит в том, что это число молей $j$-го компоента, которое необходимо внести в систему на единицу площади вновь бразующейся поверхности раздела фаз, чтобы состав внутренней части азы не изменился. Поэтому в (40) $dn_j$ заменено на $dn_j^\delta$. Из определения акже ясно, что величина $\Gamma_j$ определена по методу «избытков» (см. выше), для единицы площади приповерхностного слоя концентрация

$$c_j^\delta = c_j^v + \frac{\Gamma_j}{\delta} = c_j^v + \frac{n_j^\delta}{\delta}.$$

Величина $\Gamma_j$ входит в уравнение Гиббса, которое можно записать одной из двух форм (для капель)

$$\Gamma_j = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_j}\right)_{p,\,T,\,\mu_{in}}, \tag{41а}$$

$$\Gamma_j = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_j}\right)_{p,\,T,\,c_{in}^v}; \tag{41б}$$

1а) следует из рассмотрения свойств функции состояния

$$\varphi_1 = Z - \Sigma\mu_i n_i$$

и эквивалентно

$$\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial \mu_j \, \partial \Omega} = \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \Omega \partial \mu_j},$$

а (41б) может быть получено из аналогичного соотношения для

$$\varphi_2 = Z - \sigma\Omega.$$

Однако эти соотношения являются точными лишь для протяженных фаз, так как метод перекрестного дифференцирования можно применить только для независимых переменных, а для дисперсных фаз дифференциалы $d\Omega$ и $d\mu$ не являются независимыми.

Для решения вопроса об изменении адсорбции компонент при изменении степени дисперсности фазы, найдем величину

$$\left(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial v}\right)_{p,\,T},$$

где $v$ — объем частицы дисперсной фазы. Очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial v}\right) = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial n_j^\delta}{\partial \Omega}\right) = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial n_j^\delta}{\partial v^\delta}\right)\frac{dv^\delta}{d\Omega}.$$

Здесь $v^\delta$ — объем приповерхностного слоя для частицы с объемом $v$ и площадью поверхности раздела фаз $\Omega$. По определению (см. выше)

$$\frac{\partial v^\delta}{\partial n^\delta} = V_j^\delta$$

представляет собой парциальный молярный объем $j$-го компонента в приповерхностном слое, а производную $dv^\delta/d\Omega$ можно найти методом размерностей. Из $v = g^v r^3$, $v^v = g^v (r - \delta)^3$ и $\Omega = g^\Omega r^2$ следует

$$\frac{dv^\delta}{d\Omega} = \frac{d\,(v - v^v)}{d\Omega} = \frac{3g^v}{g^\Omega}\,\delta - \frac{3}{2}\,\frac{g^v}{g^\Omega}\,\frac{\delta^2}{r}.$$

Поэтому для изменения адсорбции $j$-го компонента, $\Delta\Gamma_j = \Gamma_j^v - \Gamma_j^\infty$, при переходе от протяженной к дисперсной фазе получим

$$\Delta\Gamma_j = \Gamma_j^v - \Gamma_j^\infty = \int\limits_{\infty}^{v} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{V_j^\delta}\,\frac{dv^\delta}{d\Omega}\right) dv = \frac{3g^v}{g^\Omega}\left\{\left(\frac{\delta}{V_j^\delta}\right)_v - \left(\frac{\delta}{V_j^\delta}\right)_\infty\right\} - \left\{\frac{3g^v\delta^2}{2g^\Omega r \bar{V}_j}\right\}_v. \qquad (42)$$

Адсорбционное уравнение Гиббса для дисперсных систем теперь можно представить в обобщенном виде

$$\Gamma_j(v) = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_j}\right)_{p,\,T,\,c_{ik}^v} + \Delta\Gamma_j(v), \qquad (43)$$

где в правой части (43) первое слагаемое определяется для бесконечно протяженных фаз, а поправка, связанная с диспергированием системы, вычисляется по уравнению (42). В правой части уравнения (42) первый член отличен от нуля в том случае, если изменение степени дисперсности сопровождается изменением строения приповерхностного слоя (что изменяет $\delta$ или $V_j$). Этот эффект невелик, так как он может иметь место лишь в той области $r$, где изменяется $\sigma$, а последний эффект даже для очень малых частиц не превышает 20% [17]. Последний член в (42) обусловлен уменьшением объема приповерхностного слоя, приходящегося на единицу площади геометрической поверхности фаз. Он может иметь значение только для наиболее мелких частиц и равен нулю при

$$v^\delta = \Omega\delta.$$

Большее значение в дисперсных системах должен иметь другой эффект. Так как при диспергировании фазы полные химические потенциалы всех компонентов растут, то в среде, где один из потенциалов поддерживается постоянным (например, за счет контакта с протяженной фазой), абсолютное количество этого компонента, захваченного единицей массы дисперсной фазы, пройдет через максимум при увеличении степени дисперсности. Первоначальный рост абсолютной адсорбции связан с увеличением площади поверхности раздела фаз, а дальнейший спад — за счет быстрого роста потенциалов всех компонентов для частиц, линейные размеры которых станут меньше 100 Å.

## Выводы

В работе рассмотрены общие вопросы термодинамики дисперсных систем. Изложение проведено на основе развитого автором метода размерностей. Применение этого метода позволило обобщить основные результаты теории Гиббса — Кюри — Вульфа.

В области теории кристаллов основным отличием от взглядов Кюри — Вульфа является рассмотрение многообразия форм огранения, а не только той единственной формы огранения, которой отвечает абсолютный минимум свободной энергии кристалла. Это оказывалось возможным сделать за счет одновременного рассмотрения энергии граней и ребер кристаллов, так как именно реберная энергия позволяет выделить из множества мыслимых форм огранения термодинамически возможные.

В работе получены общие уравнения для полного химического потенциала вещества в дисперсной фазе, а также рассмотрены традиционные вопросы о работе образования кристаллов из переохлажденной жидкости. Показано, что известные уравнения Гиббса для повышения химического потенциала

$$\Delta\mu^{r} = \frac{2}{3} Z_{\text{м}}^{\Omega}$$

и для работы образования

$$\Delta Z_{\text{обр}} = \frac{1}{3} Z_{\text{м}}^{\Omega}$$

(обозначения см. в тексте) даже для капель являются существенно неточными, так как в них не учитывается изменение мольного объема со степенью дисперсности частиц.

В работе обсуждена концепция минимума поверхностной свободной энергии и показано, что фактически речь должна идти о некотором множестве значений относительных минимумов $Z^{\Omega}$, а не об абсолютном минимуме $Z^{\Omega}$, как это принято полагать. Это позволяет в рамках термодинамики рассматривать даже кристаллы с дислокациями.

В работе рассмотрен вопрос об изменении адсорбции компонентов в приповерхностном слое за счет изменения степени дисперсности частиц. Получено уравнение, являющееся обобщением адсорбционного уравнения Гиббса.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 26.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехтеоретиздат, 1950.
2. P. Curie, Z. Kristallogr., 12, 651, 1887; Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 8, 145, 1885.
3. Ю. В. Вульф, К вопросу о скорости роста и растворения граней, Варшава, 1895; Z. Kristallogr., 14, 449, 1901.
4. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии. 19, 298, 1945; Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гос. хим. изд , 1957.
5. M. Laue, Z. Kristallogr., 105, 124, 1943.
6. W. Burton, N. Cabreram, F. Frank, Nature, 163, 398, 1949.

7. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden, 1939.
8. H. Brandes, M. Volmer, Z. phys. Chem., 155, 466, 1931.
9. H. Brandes, Z. phys. Chem., 126, 196, 1927.
10. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc., A 106, 346, 1924.
11. F. Frank, Advances Phys. (Phil. Mag. Suppl.), 1, 91, 1952.
12. N. Mott, Nature, 165, 295, 1950.
13. A. Wells, Chem. Soc. Ann. Rep., 43, 62, 1946.
14. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1946.
15. W. Kossel, Nachr. Ges. wiss. Pott., Photogr., 135, 1927; in Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie, Leipzig, стр. 46, 1928.
16. I. Stranski, Disc. Faraday Soc., 5, Crystal Grouth, 13, 1949; И. Странский, Р. Каишев, Успехи физ. наук, 21, 408, 1939.
17. Д. Холлмон и Д. Тарнбалл, Успехи физ. металлов, 1, 304, Металлургиздат, 1958.
18. R. Becker, Disc. Faraday Soc., 5, Crystall Grouth, 55, 1949.
19. R. Becker, W. Döring, Ann. Physik, 24, 719, 1935.
20. О. М. Полторак, Ж. физ. химии, 31, 2477, 1957.
21. О. М. Полторак, Ж. физ. химии, 31, 722, 1958.
22. О. М. Полтарак, Вестн. МГУ, № 5, 1958.
23. О. М. Полторак, Диссертация, МГУ, 1958.
24. W. Burton, N. Cabrera, F. Frank, Nature, 163, 398, 1949.
25. В. Рид, Теория дислокаций, Металлургиздат, 1957.
26. А. Варма. Рост кристаллов и дислокации, ИИЛ, 1958.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# ДИФФУЗИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ ЖЕЛЕЗНЫЕ ПЛАСТИНКИ И МЕХАНИЗМ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ

*Л. И. Фрейман и В. А. Титов*

За последнее время исследованию диффузии электролитического водорода был посвящен ряд работ [1—3], в которых те или иные соображения о механизме перенапряжения высказывались на основании изучения передачи перенапряжения диффундирующим водородом. Ввиду сложности явления при его теоретическом анализе приходится делать ряд допущений, несмотря на которые получаемые уравнения не имеют простого вида [4]. В связи с этим, по нашему мнению, следует вновь обратить внимание на уравнения зависимости скорости диффузии электролитического водорода $v$ от плотности тока $i$ и перенапряжения $\eta$, впервые полученные Боденштейном [5]:

$$v = k'\sqrt{i}, \tag{1}$$

$$\lg v = \frac{\eta}{m} + \text{const} \tag{2}$$

(здесь $k'$ и $m$ — постоянные). Существование таких зависимостей позволяет утверждать, что любая теория перенапряжения водорода на железе не может быть полной без истолкования этих закономерностей. Боденштейн при объяснении своих результатов исходил из рекомбинационной теории перенапряжения, пытаясь показать, что постоянная $m$ в уравнении (2) равна постоянной $b$ в уравнении Тафеля:

$$\eta = a + b\lg i. \tag{3}$$

Но поскольку в эти расчеты вводилось неправильное значение константы $b$ и, кроме того, величина $m$ была плохо воспроизводимой, Боденштейну не удалось подтвердить рекомбинационную теорию. Легко видеть, что эмпирическое уравнение (2) может быть выведено также из уравнений (1) — (3), причем получаем:

$$m = 2b. \tag{4}$$

Очевидно, что при проверке уравнения (4) величину $b$ следует рассчитывать по данным тех же опытов, в которых определялась скорость диффузии. Для такой проверки достаточно двух значений скоростей диффузии при известных соответствующих значениях перенапряжений. Такой расчет по данным работы И. А. Багоцкой и А. Н. Фрумкина [2] дает величины

$$m = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\lg(v_2/v_1)} = 0{,}36; \qquad 2b = 0{,}40.$$

Как видно, согласие с уравнением (4) неплохое, причем тот факт, что полученная величина $m$ несколько меньше, чем $2b$, объясняется неточностью уравнения (1), использованного при выводе уравнения (4). Действительно, Борелиус и Линдблом [6] позднее вместо уравнения (1) получили более точное уравнение

$$v = k'(\sqrt{i} - \sqrt{i_t}), \tag{5}$$

где $i_t$ — зависящая от температуры постоянная. Из уравнений (3) и (5) следует

$$\lg (v + k' \sqrt{i_t}) = \frac{\eta}{m'} + \text{const}' \qquad (6)$$

$$m' = 2b. \qquad (7)$$

При сравнении уравнений (2) и (6) видно, почему при расчете по уравнению (2) величина $m$ получается заниженной. Отметим также, что прямая пропорциональность между $v$ и $\sqrt{i}$ и между $\lg v$ и $\eta$ была получена в работе Н. И. Тугова и Г. В. Цыганова [7].

При не очень малых плотностях тока ($i \ll i_t$) уравнение (5) переходит в уравнение (1), заслуживающее особого внимания ввиду упрощения интерпретации. Боденштейн без доказательства принимал отнюдь не очевидное существование прямой пропорциональной зависимости между поверхностной концентрацией Н-атомов (ниже используется степень заполнения $\theta$) и скоростью диффузии:

$$v = k''\theta. \qquad (8)$$

Уравнение (8) можно доказать, исходя из известных по работам [6—8] уравнений связи между скоростью диффузии электролитического водорода, толщиной пластинки $\delta$ и температурой:

$$v \sim \frac{1}{\delta}; \qquad (9)$$

$$v \sim e^{-B/T}. \qquad (10)$$

Как видно из уравнения (9), диффузия внутри железной пластинки является лимитирующей стадией процесса, что подтверждается также данными Дэвиса и Батлера [9]. Существование зависимостей (9) и (10) при использовании известных уравнений Смителлса и Бэррера [10] для кинетики перехода атомов газа с поверхности внутрь металла, и обратно, а также первого закона Фика позволяет дать полуэмпирическое доказательство уравнения (8) (см. Приложение) и тем подтвердить предположение Боденштейна. Из уравнений (1) и (8) следует

$$\theta = k \sqrt{i}. \qquad (11)$$

Уравнение (11) и вытекающий из него вывод о существовании на железе адсорбционного перенапряжения

$$\eta_a = \text{const}_1 + \frac{RT}{2F} \ln i \qquad (12)$$

получаются, таким образом, без использования предварительной гипотезы о замедленной рекомбинации Н-атомов и основаны на эмпирических уравнениях (1), (9), (10). Естественно, что уравнения (11) и (12) относятся лишь к тому интервалу плотностей тока и температур, в котором выполняются уравнения (1) и (10), причем уравнение (11), согласно выводу, справедливо лишь для тех толщин железной пластинки, при которых выполняется уравнение (9).

Принимая для константы $b$ в уравнении Тафеля величину $2RT/F$, получим из уравнения (12), что адсорбционное перенапряжение на железе составляет 25% от величины полного перенапряжения.

А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова [11] показали, что для палладия перенапряжение водорода состоит из двух слагаемых: адсорбционного и «разрядного». Ряд авторов [12] допускает возможность такого явления, как общего, для катодов с невысоким перенапряжением водорода. Поэтому можно предположить, что оставшаяся за вычетом адсорбционного перенапряже-

ия (12) величина перенапряжения $\frac{3RT}{2F} \ln i$ является по своему происхождению разрядной. При этом предположении получаем, что для елеза константа теории замедленного разряда $\alpha = 0{,}66$.

Интересно отметить, что вычисленная таким образом с учетом закономерностей диффузии водорода величина $\alpha$ весьма близка к величине $= 0{,}7$, полученной Н. Е. Хомутовым [13] совершенно другим способом.

*ПРИЛОЖЕНИЕ*

Ниже приняты следующие обозначения:

$\theta_1$ и $\theta_2$ — степени заполнения Н-атомами соответственно поляризационой и диффузионной поверхностей пластинки; $c_1$ и $c_2$ — концентрации астворенного в металле водорода соответственно у поляризационной и иффузионной поверхностей пластинки; $c_0$ — концентрация насыщения меалла растворенным водородом; $D$ — коэффициент диффузии, $k_1$ и $k_2$ — остоянные.

Переход водорода через пластинку состоит из трех стадий:

1. Переход адсорбированных Н-атомов с поляризационной поверхости внутрь пластинки. Скорость прямого процесса

$$v_{a_1p_1} = k_1\theta_1 (1 - c_1/c_0);$$

корость обратного процесса

$$v_{p_1a_1} = k_2c_1 (1 - \theta_1);$$

езультирующая скорость процесса

$$v_1 = v_{a_1p_1} - v_{p_1a_1} = k_1\theta_1 (1 - c_1/c_0) - k_2c_1 (1 - \theta_1) \qquad (13)$$

2. Диффузия внутри пластинки со скоростью (при стационарном процессе):

$$v_2 = \frac{D}{\delta} (c_1 - c_2). \qquad (14)$$

3. Переход Н-атомов из металла на диффузионную поверхность со коростью

$$v_3 = v_{p_2a_2} - v_{a_2p_2} = k_2c_2 (1 - \theta_2) - k_1\theta_2 (1 - c_2/c_0). \qquad (15)$$

Для стационарного процесса $v_1 = v_2 = v_3 = v$ и решение системы уравнений (13) — (15) имеет вид:

$$v = \frac{D [k_1k_2 (\theta_1 - \theta_2) + \theta_1\theta_2 (k_2 - k_1)]}{\delta \left[\left(k_2 - \frac{k_1}{c_0}\right) - k_2\right]\left[\left(k_1 - \frac{k_1}{c_0}\right)\theta_2 - k_2\right] + D\left[\left(-k_1 + \frac{k_1}{c_0}\right)\theta_2 - \left(k_2 - \frac{k_1}{c_0}\right)\theta_1\right]}. \qquad (16)$$

Для согласования с эмпирическим уравнением (9) в знаменателе правой асти уравнения (16) следует пренебречь членом, не содержащим $\delta$. Принимая, что константы скоростей $k_1$ и $k_2$ зависят от температуры кспоненциально, получим, что для согласования с уравнением (10) в оставшейся части знаменателя следует пренебречь членами, содержащими степени заполнения, по сравнению с членом $\delta k_2^2$, а в числителе — членом с произведением степеней заполнения. Допуская, что $\theta_2 \ll \theta_1$ и принимая $\theta_1 = \theta$, получим

$$v = \frac{D}{\delta}\frac{k_1}{k_2}\theta. \qquad (17)$$

Полагая $Dk_1/\delta k_2 = k''$, приходим к уравнению (8).

Авторы выражают благодарность Н. А. Аладжаловой, Н. П. Жуку и Г. М. Флорианович за полезное обсуждение данной работы.

## Выводы

1. Показано, что между константой $m'$ в уравнении зависимости ско-рости диффузии электролитического водорода через Fe-пластинки от пере-напряжения и константой $b$ в уравнении Тафеля должна существоват[ь] зависимость $m' = 2b$.

2. Предложено полуэмпирическое доказательство прямой пропорцио-нальности между скоростью диффузии водорода и поверхностной концент-рацией H атомов на Fe-катоде. Такая зависимость может существоват[ь] лишь для определенного интервала толщин Fe-пластинок.

3. Показано, что в пределах выполнимости этой зависимости и урав-нения Боденштейна адсорбционное перенапряжение водорода на Fe-катоде должно составлять $\simeq 25\%$ от полной величины перенапряжени[я] и что рассчитываемая отсюда константа $\alpha$ теории замедленного разряд[а] весьма близка к величине $\alpha$, рассчитанной по способу Н. Е. Хомутова.

Поступила
3.I.1957 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Fischer, H. Heiling, Z. Elektrochem., 54, 184, 1950.
2. И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 92, 979, 195[…]
3. И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, 107, 843, 1956.
4. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 32, 1875, 1957.
5. M. Bodenstein, Z. Elektrochem., 23, 517, 1922.
6. G. Borelius, S. Lindblom, Ann. Phys., 82, 201, 1927.
7. Н. И. Тугов, Г. В. Цыганов, Докл. АН УзССР, № 4, 1954.
8. G. Lewkonja, V. Baukloh, Z. Metallkund., 29, 309, 1933.
9. R. T. Davis, T. J. Butler, J. Elektrochem. Soc., 105, 563, 1958.
10. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИИЛ, 1948, стр. 206.
11. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, Ж. физ. химии, 18, 493, 194[…]
12. А. Н. Фрумкин и др., Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 195[…] стр. 186.
13. Н. Е. Хомутов, Тр. Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 195[…] стр. 97.

---

## DIFFUSION OF ELECTROLYTIC HYDROGEN TROUGH IRON PLATES AND THE MECHANISM OF HYDROGEN OVERVOLTAGE ON IRON

***L. I. Freiman*** **and** ***V. A. Titov*** *(Moscow)*

Summary

The relation $m' = 2b$ between the constant $m'$ in the equation for the rate of electro[lytic dif]fusion of hydrogen through a Fe-plate and the $b$ constant in the Taf[el] equati[on] has been shown to hold. A semi-empirical proof has been presented of the direct prop[or]tionality between the diffusion rate and the surface concentration of hyd[ro]gen atoms on the Fe cathode. The correlation is valid only for a definite range [of] iron plate thicknesses. Within the limits of validity of this correlation and of [the] Bodenstein equation the adsorption overvoltage of hydrogen on a Fe cathode has b[een] shown to constitute $\approx 25\%$ of the overall overvoltage and the constant $\alpha$ of the slow d[is]charge theory, calculated on this basis, to closely approach the value of $\alpha$ calculated [by] the method of Khomutov.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*М. Е. Манжелей и Л. В. Войтенко*

Большое число работ по исследованию процесса электровосстановле-ния $\alpha$, $\beta$-ненасыщенных кислот посвящено производным акриловой кисло-ты, как, например, коричной и винилакриловой. В то же время сама акри-ловая кислота наименее изучена в данном направлении.

Впервые исследование процесса катодного восстановления акриловой кислоты было проведено Уилсоном [1] с применением ртутного электрода з сернокислом растворе. Указанные авторы нашли, что в результате вос-становления получается пропионовая кислота и процесс сопровождается образованием большого количества твердого полимера.

В работе [2] была снята полярограмма акриловой кислоты.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать процесс элект-ровосстановления акриловой кислоты на катодах из чистой платинирован-ной платины, а также при последовательно увеличивающихся покрытиях ее ртутью. Возможность восстановления акриловой кислоты на платини-рованной платине следовало ожидать, однако, представляло интерес выяс-нить влияние добавок ртути, а также сопоставить течение процесса на этих двух металлах с резко отличающимися свойствами.

## Экспериментальная часть

Методика работы заключалась в измерении потенциала катода (с ка-пилляром Луггина) при увеличении силы поляризующего тока с одновре-менным определением объема выделяющегося водорода. Кроме того, сни-мались кривые заряжения [3, 4], и изучалась реакция гидрирования в слое адсорбированного водорода [5].

Подготовка электрода, а также снятие кривых заряжения и расчет истинной по-верхности производились по методике, разработанной А. И. Шлыгиным и А. Н. Фрум-киным [3, 4]. Электролитом служил раствор 0,1 *N* $H_2SO_4$, очищенный путем предва-рительного электролиза.

Ртуть вводилась в катодную часть ячейки в виде $HgCl_2$ при потенциале обратимо-го водородного электрода в данном растворе в количестве, рассчитанном для покрытия определенной части истинной поверхности платинового электрода (3000 *см*²), и пере-водилась на электрод при пропускании очищенного электролитического водорода в течение 3 час. Затем ячейка заполнялась в токе водорода свежим раствором электро-лита.

Для наблюдения процесса восстановления в слое адсорбированного водорода пос-ле снятия прямого и обратного хода кривой заряжения ($I$ = 0,2 mA) вводился раствор акриловой кислоты в 0,1 *N* $H_2SO_4$, очищенный от кислорода. Изменения потенциала фиксировались до тех пор, пока скорость гидрирования становилась очень малой. Затем включалась анодная поляризация ($I$ = 0,2 mA) для удаления непрореагировав-шего водорода, после чего электрод поляризовался катодно в интервале плотностей тока от $6\cdot10^{-4}$ до $6\cdot10^{-6}$ А/*см*². Потенциалы отмечались после того, как они принимали постоянное значение. Количество акриловой кислоты в растворе соответствовало 0,2 *моль/л*.

Значения потенциалов как в тексте, так и на рисунках даны по отношению к по-тенциалу обратимого водородного электрода в данном растворе.

Кривые заряжения показали, в согласии с данными А. И. Шлыгина, Э. Разумовской и К. Розенталь [6], что по мере увеличения покрытия элек-трода ртутью количество адсорбированного на нем водорода уменьшает-

ся, и при ~35% покрытии поверхности адсорбция водорода прекращается. Исчезающе малая адсорбция водорода на ртутной поверхности показана и другими методами [7].

Из рис. 1, где приведены результаты гидрирования в адсорбционном слое водорода, видно, что акриловая кислота реагирует с адсорбированным водородом как на чистой платинированной платине, так и на частично покрытой ртутью, причем в последнем случае с меньшей скоростью.

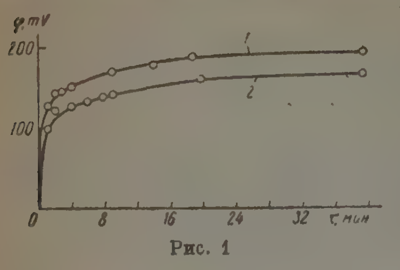


Рис. 1

При больших добавках ртути (35%) устанавливается потенциал, отличный от обратимого водородного потенциала, и введение акриловой кислоты в ячейку не вызывает его изменения.

Данные по электровосстановлению показали, что платинированная платина является активным катодом. Об этом свидетельствует то, что процесс восстановления в этом случае происходит при потенциалах, более положительных, чем обратимое значение потенциала водородного электрода в данном растворе (рис. 2, кривая *1*), и не сопровождается побочным процессом выделения водорода.

При этом обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, электровосстановление и гидрирование в слое адсорбированного водорода осуществляются в одной и той же области потенциалов, и, во-вторых, потенциалы восстановления близки к потенциалу нулевого заряда платины, когда, согласно исследованиям А. Н. Фрумкина [8, 9], на поверхности металла может происходить адсорбция нейтральных молекул акриловой кислоты.

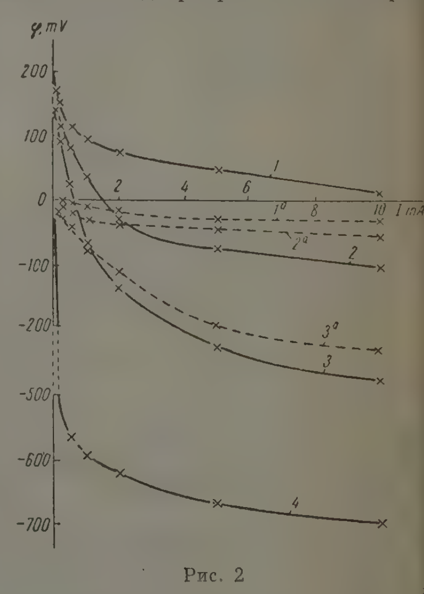


Рис. 2

По мере увеличения покрытия катода ртутью, несмотря на рост его потенциалов, скорость процесса падает. Об этом свидетельствуют кривые *2* и *3* рис. 2, а также выходы по току реакции восстановления, приведенные в таблице.

Если поверхность электрода занята ртутью примерно на 35 %, то процесс электровосстановления прекращается.

В такой же последовательности, согласно кривым заряжения, изменяется и способность электрода адсорбировать водород.

Таким образом, кривая *4* рис. 2 представляет собой процесс выделения водорода в присутствии акриловой кислоты. При больших покрытиях в 200, 400% можно считать, что исследуемый электрод ведет себя, как ртутный, так как значения потенциалов, полученные при поляризационных измерениях в отсутствие акриловой кислоты (точки на рис. 3), оказались близкими к потенциалам (при соответствующих плотностях тока) приведенным в работе З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина [12], по изучению перенапряжения водорода на ртутном катоде (прямая линия на рис. 3).

На этих электродах процесс электровосстановления не происходил

| Hg, % | $I$=5mA, $i=1{,}5\cdot10^{-6}$ A/см² | | $I$=10 mA, $i=3\cdot10^{-6}$ A/см² | |
|---|---|---|---|---|
| | φ, mV | % | φ, mV | % |
| 0 | 47 | 100 | 10 | 100 |
| 7 | —75 | 42 | —101 | 42 |
| 12 | —225 | 14 | —295 | 14 |
| 35 | —670 | 0 | —700 | 0 |

Iы предположили, что причиной этого являлись большая поверхность атода и соответственно низкие катодные потенциалы, не обеспечивающие осстановления.

В связи с этим дальнейшие опыты проводились с катодом из гладкой латины, покрытой несколькими слоями ртути. В этих условиях удалось олучить более отрицательные потенциалы и наблюдать наличие процесса лектровосстановления акриловой кислоты с большой скоростью. Например, выход по току составлял 60 70% при потенциалах 1,09 и 120 V $i$ = 0,01 и 0,025 A/см²). Потенциалы атода, измеренные при указанных лотностях тока в отсутствие акриловой кислоты, приведены на рис. 3 верхние две точки). Значения их говорят о близости свойств данного лектрода к свойствам ртутного.



Рис. 3

Найденные потенциалы восстановления далеко удалены от точки нулевого заряда ртути, т. е. находятся в области потенциалов, где адсорбция нейтральных органических молекул исключается. Этот факт дает раво предположить, что процесс электровосстановления проходит на тутном катоде без предварительной адсорбции молекул акриловой кислоты.

Приведенные данные показали, что электровосстановление акриловой кислоты может осуществляться как на платинированной платине, так и а ртути — металлах с резко отличающимися свойствами, но при потенциалах далеко удаленных друг от друга (более чем на 1 V).

Несомненно, что резко отличающиеся заряды поверхности этих катодов оказывают различное влияние на состояние молекул акриловой кислоты, которые благодаря наличию сопряжения π-электронов карбонильной руппы и этиленовой связи способны поляризоваться. Поляризация, как известно, приводит к уменьшению электронной плотности у β-углеродного атома.

Под влиянием большого отрицательного заряда ртутного катода молекулы акриловой кислоты поляризуются гораздо сильнее, чем под действием катода из платинированной платины. И, очевидно, вблизи ртутного катода, в результате кулоновского взаимодействия, концентрация поляризованных и определенным образом ориентированных молекул может быть значительно увеличена.

Дополнительные опыты по исследованию влияния добавок атомарного мышьяка (выделенного при восстановлении $HAsO_2$) показали следующее.

На катоде из платинированной платины они вызвали резкое снижение скорости процесса восстановления и при ~2% покрытии полное его отравление.

При применении катодов из гладкой платины чистой, а также с добавками мышьяка, восстановление молекул акриловой кислоты в исследованной области потенциалов не происходило в обоих случаях, по-видимому, только из-за низких катодных потенциалов, не обеспечивающих восстановления. Образование полимера не наблюдалось ни в одном из проведен-

ных опытов. Следовательно, все факторы (платинирование, добавки Hg и As), которые изменяют каталитическую активность платины, симбатно сказываются и на процессе катодного восстановления акриловой кислоты.

Установленное влияние добавок ртути и мышьяка к катоду из платинированной платины на течение процесса электровосстановления акриловой кислоты было также обнаружено при исследовании восстановления малеиновой кислоты [11].

Приведенные результаты с учетом литературных данных позволяют сделать вывод в отношении механизма процесса электровосстановления акриловой кислоты и ей подобных α,β-ненасыщенных карбонильных соединений.

На катоде из платинированной платины восстановление осуществляется адсорбированными атомами водорода при каталитическом воздействии поверхности катода на адсорбированные молекулы акриловой кислоты.

Для ртутного катода, на котором процесс электровосстановления протекает при условиях, отличных от условий восстановления на катоде из платинированной платины, такой механизм, по-видимому, следует исключить.

Возможность восстановления атомами водорода, испаряющимися с поверхности катода в объем раствора [11], также мало вероятна, если принять во внимание, во-первых, соображения, приведенные А. Н. Фрумкиным [13], и, во-вторых, тот факт, что в таких условиях невозможна активация обоих участников реакции.

Высказанные соображения дают право принять для ртутного катода другой возможный путь восстановления, а именно — за счет непосредственного присоединения электронов катода к сильно поляризованной молекуле, в которой β-углеродный атом может быть акцептором электронов.

На основании вышесказанного можно представить следующую схему восстановления:

$$H_2C{=}CH{-}C\begin{smallmatrix}{/\!/}O\\ \backslash OH\end{smallmatrix} \longrightarrow H_2\overset{+}{C}{-}CH{=}C\begin{smallmatrix}/O^-\\ \backslash OH\end{smallmatrix} \xrightarrow{+H^+} H_2\overset{+}{C}{-}CH{=}C\begin{smallmatrix}/OH\\ \backslash OH\end{smallmatrix} \xrightarrow{+e}$$

$$H_2\dot{C}{-}CH{=}C\begin{smallmatrix}/OH\\ \backslash OH\end{smallmatrix} \longrightarrow H_2\dot{C}{-}CH_2{-}C\begin{smallmatrix}{/\!/}O\\ \backslash OH\end{smallmatrix} \xrightarrow{+e+H^+} H_3C{-}CH_2{-}C\begin{smallmatrix}{/\!/}O\\ \backslash OH\end{smallmatrix}$$

## Выводы

1. Изучены процессы гидрирования в слое адсорбированного водорода и электровосстановления акриловой кислоты на электродах из платинированной платины, чистой и отравленной последовательно увеличивающимися количествами ртути и мышьяка.

2. Найдено, что акриловая кислота реагирует с адсорбированным водородом, также восстанавливается при катодной поляризации электрода.

3. Мышьяк является ядом для процесса электровосстановления акриловой кислоты на платинированной платине.

4. Осадки ртути снижают скорость процесса и примерно при 50%-ном покрытии восстановление прекращается, но при наличии нескольких слоев ртути возобновляется.

5. Высказано предположение о механизме процесса электровосстановления α, β-ненасыщенных кислот.

Кишиневский
государственный университет

Поступила
17.III.1958

## ЛИТЕРАТУРА

E. Dineen, Th. C. Schwann, Chr. Wilson, J. Electrochem. Soc., 96, 286, 1949.
Осахара, Хараи, РЖХ, 64618, 1956.
А. Н. Фрумкин, и А. И. Шлыгин, Докл. АН СССР, 2, 173, 1934.
А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 3, 701, 1935.
А. И. Шлыгин, Тр. Конференции по электрохимии, 1955, стр. 322.
А. И. Шлыгин, Э. Разумовская и К. И. Розенталь, Ж. физ. химии, 8, 88, 1938.
А. Н. Фрумкин, Disc. Faraday Soc., № 1, 57, 1947.
А. Н. Фрумкин, Успехи химии, 24, 933, 1955.
А. Н. Фрумкин, Сб. работ Физ.-химич. ин-та им. Л. Я. Карпова, в. 5, 3, 1926.
М. Е. Манжелей, Уч. зап. Кишиневск. гос. ун-та, 27, 178, 1957.
Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Н. Кириллова, Ж. физ. химии, 20, 613, 1946.
З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 18, 1944.
А. Н. Фрумкин, Тр. Совещания по электрохимии, 1953, стр. 34.

---

## ELECTROREDUCTION OF ACRYLIC ACID

*M. E. Manzhelei* and *L. V. Voitenko (Kishinev)*

### Summary

A study has been made of the process of hydrogenation in a layer of adsorbed hydro- and of the electroreduction of acrylic acid on platinized platinum cathodes with pure aces or surfaces covered with gradually increasing amounts of arsenic and mercury. presence of arsenic on the electrode surface has been found to lower the rate of the elect-duction and to stop it altogether when the surface is covered to the extent of 2—3%. nercury is deposited on the surface the rate of electroreduction diminishes, the process ing when about half the surface atoms of platinum are covered by mercury, to proceed in with considerable velocity in the presence of a number of mercury layers. On the s of the results obtained it has been concluded that the mechanism of reduction of aturated α, β-acids differs for platinized platinum and for mercury. In the case the reduction is accomplished by means of adsorbed hydrogen; in the second, electrons supplied by the electrode without preliminary adsorption of the acid mole-es.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ НИКЕЛЯ ВОДОРОДОМ

*А. Н. Кузнецов*

Путем всестороннего изучения удалось установить закономерности процессов вос-становления окислов железа [1—4] и окислов кобальта [5, 6].

В случае восстановления окислов железа [1] удалось расчленить процесс восста-новления $Fe_2O_3$ на две стадии: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ и $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$, и вскрыть причины, почем одни исследователи, например [7, 8], наблюдали его происходящим по стадиям, а дру-гие [9—11] наблюдали стадийность только в пространстве. При 572° С и выше эти ав-торы в объеме частично восстановленного куска окисла наблюдали аналогичные зоны $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ (ниже 572° С — зоны: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$), но во времени пр восстановлении в их экспериментах эти зоны накладывались друг на друга и на кине-тических кривых не обнаруживались. Полученные экспериментальные данные [1 в основном, подтверждены работами С. Т. Ростовцева с сотрудниками [12] и Г. И. Чуфа-рова с сотрудниками [13].

В работах [3, 6] однозначно был решен вопрос о восстановительной активност окиси углерода и водорода по отношению к окислам железа и кобальта, а также вскры ряд других закономерностей.

На основании полученных результатов была предложена схема механизма восста-новления окислов железа [1, 4] и окислов кобальта [5, 6].

В отличие от существовавших точек зрения по этому вопросу (см. [9, 11]), нам [1, 5] было уделено большое внимание роли диффузии элементарных частичек кристал-лических решеток окислов при их восстановлении. Детали механизма восстановлени $Fe_2O_3$ [4] были подвергнуты критике [12], однако основы его являются правильным

В данной работе мы поставили перед собой задачу сравнить особенности кинетик и кристаллохимических превращений окислов никеля в процессе их восстановлени с аналогичными закономерностями, полученными при изучении окислов железа кобальта. Экспериментальный материал может быть использован в технике извлечени никеля из полиметаллических руд [14, 15].

Исследованием различных соединений никеля занимались В. И. Архаров [16 Г. Г. Уразов, Д. П. Богацкий с сотрудниками [14, 15, 17, 18], Е. Я. Роде [19], Г. И. Чу-фаров с сотрудниками [20], Н. Г. Ключников [21] и другие исследователи.

В. И. Архаров [16] показал, что при окислении никеля кислородом реакционна диффузия ионов металла в кристаллических решетках окислов практически не имее места. В отличие от окисления железа, при окислении никеля происходит диффузи кислорода через решетку окисла, и поэтому в случае окисления никеля слой окалин в основном, растет в сторону перемещения фронта ее в глубь металла. Такая особе-ность механизма окисления никеля по сравнению с окислением железа, по мнени В. И. Архарова [16], объясняется ничтожной концентрацией вакантных узлов для и-онов никеля в решетке NiO и закономерным уменьшением расстояний между узлами р-шеток соответствующих окислов $Me_xO_y$ по ряду: $Fe_xO_y$, $Co_xO_y$ и $Ni_xO_y$ и незнач-тельным уменьшением радиусов атомов и соответствующих ионов этих металлов в ук-азанном направлении.

Диффузия элементарных частиц металла больших диаметров в решетку окисл с малыми расстояниями между узлами решетки, по мнению В. И. Архарова, прои-ходит с высокими значениями энергии разрыхления решетки и поэтому мало вероятн

Г. Г. Уразовым и Д. П. Богацким [14, 17], Е. Я. Роде [19], Н. Г. Ключниковы [21] и другими было показано, что окислы никеля весьма склонны к образовани самых разнообразных твердых растворов переменного состава.

Из многочисленных предполагаемых окислов никеля более полно изучены тольк $NiO$, $NiO_2$ и $Ni_2O_3$ [19, 21], но и эти окислы весьма склонны образовывать друг с друго твердые растворы переменного состава в широкой области гомогенности. Все три оки-ла кристаллизуются в сходных кубических кристаллических решетках, постоянн которых очень близки по своим значениям [17]: 4,620 Å для $NiO_2$; 4,186 Å для $Ni_2$ и 4,172 Å для NiO.

Сходство кристаллических решеток этих окислов, по нашему мнению, и обесп-чивает их склонность к образованию растворов.

Эти же исследователи [17, 18, 19, 21] показали, что в отличие от железа и кобал-та, для никеля безводный окисел $Ni_3O_4$ как самостоятельная кристаллическая фаз с определенной областью гомогенности, по всей вероятности, не существует.

Критическое рассмотрение литературных данных приводит к мысли гом, что, поскольку окислы никеля при получении образуют различные ердые растворы переменного состава, то, естественно, каждая фаза при сстановлении будет иметь свои, только ей присущие кинетические закомерности. Эти свойства окислов никеля в значительной степени осложают исследование кинетики их восстановления в той части, что возможно иготовление практически неограниченного количества фаз того или другосостава, которые охватить исследованием не представится возможным.

Наряду с исследованием готового препарата $Ni_2O_3$ марки «ч. д. а.». ми были использованы методики, описанные в [19, 22—24], для приговления других фаз. Термическое разложение $Ni(NO_3)_2$ при 250° С не ет до конца; при более высокой температуре получается фаза состава $O_{1,32}$, детально исследованная Е. Я. Роде [19] и названная бунзенитой. Причем, чем выше температура разложения, тем беднее кислородом лучаемая фаза.

Готовый препарат $Ni_2O_3$ марки «ч. д. а.» является также бунзенитовой зой. По сходным методикам [22 и 23] получается препарат состава $NiO_2 \times xH_2O$, который очень трудно отмывается от иона хлора. При длительном держивании в эксикаторе с $P_2O_5$ и последующем доведении до постоянго веса при 130° С из него получается окисел состава $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ или $iOOH$ [24]. Дальнейшее удаление влаги при более высоких температурах ет с одновременным удалением кислорода и с потерей восстановительй активности.

Проведенные исследования показали, что не удается получить $Ni_2O_3$ ехиометрического состава термическим разложением $Ni(NO_3)_2$, а также лностью обезводить высшие гидратированные окислы никеля без переда их в низшие.

Гидратная вода, наряду с термической неустойчивостью высших окисв никеля, несомненно искажает кинетическую картину процесса восставления этих фаз.

## Экспериментальная часть

В настоящей работе нами исследованы процессы восстановления вододом окислов никеля следующего состава: $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, $NiO_{1,32}$ и $NiO$. акись никеля получалась из готового препарата $Ni_2O_3$ марки «ч. д. а.» утем прокаливания в атмосфере азота при 1100° до постоянного веса.

Исследование проводилось в герметичной установке циркуляционного па по методике, описанной в [1, 5]. Из тонкого порошка соответствуюего окисла прессовались таблетки весом 0,5 *г* и восстанавливались имически чистым водородом при постоянном давлении около одной атсферы при 82, 105, 157, 198, 225, 246, 272, 296 и 346° С.

Результаты опытов наносились на графики в виде кинетических и дифренциальных кинетических кривых. Построение кривых описано в [1].

На рис. 1—3 представлены примеры кинетических кривых процессов сстановления описанных окислов.

На рис. 4—7 аналогичные данные представлены в виде дифференциальх кинетических кривых.

Из рисунков видно, что все три окисла восстанавливаются в одну стаю. Кристаллохимические превращения фаз: $Ni_2O_3 \rightarrow Ni_3O_4 \rightarrow NiO \rightarrow Ni$ случае восстановления $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ и $NiO_{1,32}$ на кинетических кривых заетно не обнаруживаются.

Кривые восстановления $NiO_{1,32}$ имеют вполне плавный ход. При восановлении $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ особенно легко удаляются наиболее активные ервые порции кислорода с выделением значительного количества тепла счет экзотермичности процесса, что приводит к саморазогреванию обазца и способствует вовлечению в процесс менее активного кислорода. Саоразогревание образца, наряду с термической неустойчивостью $Ni_2O_3 \cdot H_2O$,

способностью образовывать твердые растворы с меньшим содерж нием кислорода, обеспечивает начало течения процесса восстановлен сразу же с максимальной скоростью без периода индукции. Нисходящ ветвь кривых восстановления $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ при низких температурах 150° С на разных степенях восстановления переходит в плавную вет кривых и поэтому не связана с фазовым превращением: чем выше темпер тура, тем на более глубокой степени восстановления осуществляется эт переход, кривые же, снятые при температурах выше 150° С, во всем и тервале одинаково быстро понижаются вплоть до полного восстано ления.

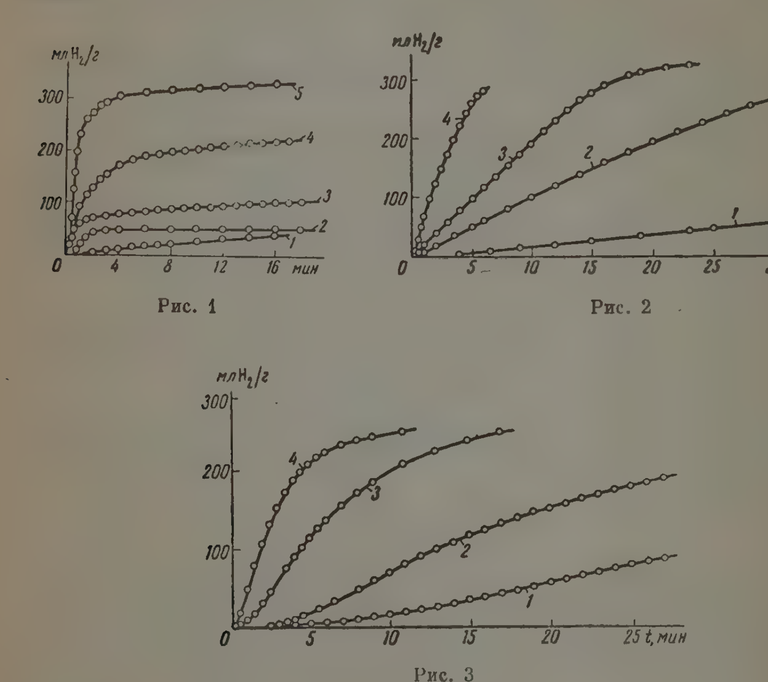



Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

Следовательно, процессы восстановления высших окислов никеля, с держащих кислорода больше, чем NiO, протекают неавтокаталитическ период индукции отсутствует. Восстановление начинается с максимальн скоростью, которая понижается до нуля при полном восстановлени

При восстановлении водородом $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, так же как и при терм ческом обезвоживании его, последние порции гидратной воды удаляют трудно, проходя через образование примерно H—O—Ni—O—Ni—O— и полное удаление достигается после восстановления $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ более че на 50%.

Процесс восстановления закиси никеля NiO развивается автокатал тически с наличием периода индукции, и после максимума скорость е резко понижается, т. е. последние порции кислорода от окисла отнимают трудно.

Определены значения кажущейся энергии активации процессов во становления этих окислов водородом: 33,0 *ккал* для $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, 24,0 *кка* для $NiO_{1.32}$ и 10,4 *ккал* для NiO. Значения констант скорости были взят на степени восстановления в 25% для соответствующего окисла. На рис. помещены рентгенограммы образцов.

## Обсуждение результатов

Кинетические данные и рентгеноструктурные исследования вполне убедительно говорят о том, что высшие окислы никеля, содержащие кислорода больше, чем NiO, в процессе восстановления ведут себя, как твердые растворы, из которых кислород удаляется постепенно с монотонно понижающейся скоростью. Это удаление осуществляется так, что оно не приводит к образованию устойчивых промежуточных фаз с ограниченной

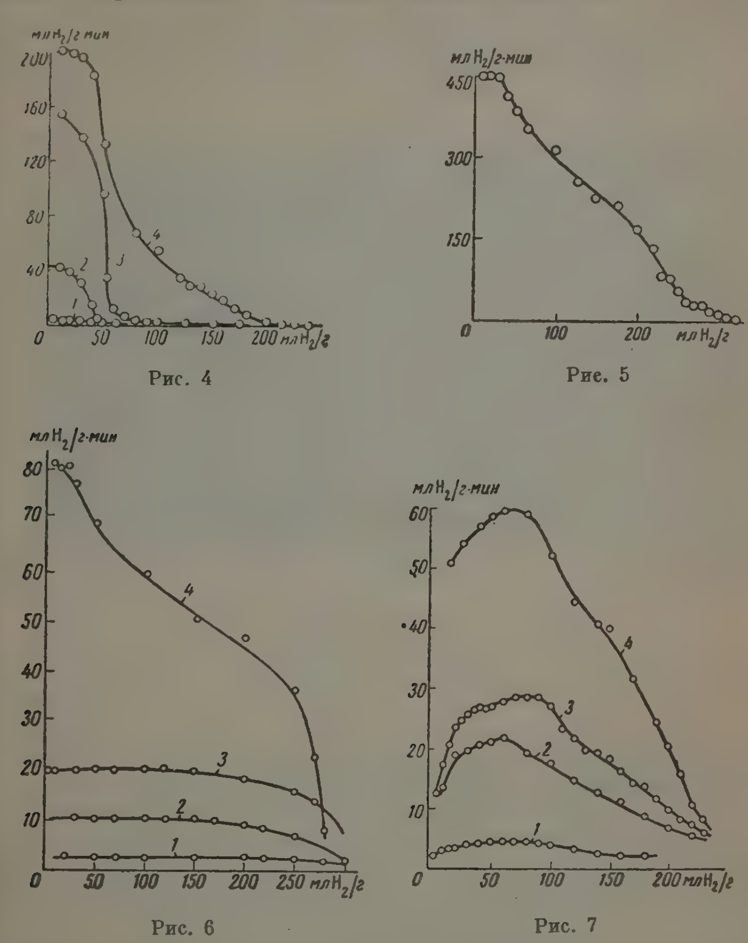



Рис. 4

Рис. 5

Рис. 6

Рис. 7

областью гомогенности. На определенных степенях восстановления $Ni_2O_3 \to Ni_3O_4 \to NiO \to Ni$ не происходят скачкообразные перестройки исходной кристаллической решетки в решетку промежуточной фазы, а имеет место непрерывное искажение ее с последующей перестройкой в решетку металлического никеля по мере обеднения кислородом. Причем еще до достижения состава NiO при наличии в окисле избыточного кислорода, против NiO, возникают зародышевые центры кристаллизации металлического никеля, и по мере приближения к составу NiO происходит непрерывное накопление этой фазы за счет развития реакционной зоны NiO/Ni. В результате этого при восстановлении высших окислов, в точках ожидаемого превращения $Ni_xO_y$ в NiO и NiO в Ni, энергетические затруднения, которые могли бы быть связаны с возникновением центров кристаллизации,

новой фазы, отсутствуют и на кинетических кривых практически не обнаруживаются.

Механизм восстановления безводных высших окислов никеля может быть представлен следующей схемой:

$$n\mathrm{Ni}_x\mathrm{O}_y \xrightarrow{+n\mathrm{H}_2} n\mathrm{Ni}_x\mathrm{O}_{y-1} \xrightarrow{+n(m-1)\mathrm{H}_2} n\mathrm{Ni}_x\mathrm{O}_{y-m} \xrightarrow{+n(y-m)\mathrm{H}_2} nx\mathrm{Ni}.$$

В результате начального элементарного акта реакции не происходит образование центров кристаллизации новой кристаллической фазы, связанное с энергетическими затруднениями, порождающими период индукции, а происходит обеднение кислородом твердого раствора с сохранением исходной решетки.

По этим причинам процесс начинается сразу с максимальной скоростью, которая по мере восстановления плавно понижается вплоть до нуля ко времени полного восстановления. Иная картина наблюдается при восстановлении закиси никеля, полученной при высокой температуре и имеющей поэтому полностью сформировавшуюся кристаллическую структуру.

Начало восстановления кристаллической фазы NiO связано с появлением металлического никеля, а не раствора, обедненного кислородом.

Образование активных зародышевых центров кристаллизации металлического никеля происходит во времени, что порождает период индукции. Таким образом, в отличие от восстановления $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ и $NiO_{1,32}$, в случае восстановления NiO процесс развивается по типу автокаталитических реакций.

Полученные данные не только хорошо согласуются с предложенной схемой механизма восстановления $Ni_xO_y$, но они убедительно подтверждают основы предложенных нами механизмов восстановления $Fe_2O_3$ [1, 4] и $Co_3O_4O_y$ [5, 6]. В самом деле, поскольку никель не образует самостоятельной кристаллической фазы $Ni_3O_4$, то при восстановлении высших окислов его звено

$$\mathrm{Ni_3O_4} \xrightarrow{+\mathrm{Ni}^*} \left|\begin{array}{l} \to \mathrm{NiO}^* \\ \to \mathrm{NiO}^* \\ \to \mathrm{NiO}^* \\ \to \mathrm{NiO}^* \end{array}\right.$$

отсутствует; поэтому восстановление $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ идет в одну стадию, излом дифференциальной кривой, соответствующий переходу $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ в $Ni_3O_4$, не имеет места. Следовательно, при восстановлении $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ отсутствует вторая ветвь кривой, восходящий участок которой в случае восстановления $Fe_2O_3$ и $Co_3O_4O_y$ [1, 4, 5] связан не только с зарождением центров кристаллизации новой фазы — металла, но и с цепным характером протекания его, приводящим к резкому развитию реакционной зоны.

Вполне понятно, что характер протекания этих цепных процессов резко отличается от характера протекания таковых в газах или растворах, где реагирующие частицы свободно и с относительно большой скоростью перемещаются в объеме.

Реагирующие частицы кристаллических решеток имеют крайне ограниченное перемещение с весьма низкой скоростью. Поэтому в схему цепного механизма процесса в данном понимании мы вкладываем только утверждение, что в разрушении прочной решетки $Fe_3O_4$ и $Co_3O_4$ участвуют более или менее восстановленные частички металла и что это разрушение сопровождается расширенным воспроизводством реакционно-способных центров.

Проведенные исследования [1, 5, 25] позволяют сделать вывод о том, что склонность к образованию промежуточных индивидуальных окислов с узкой областью гомогенности, а следовательно, и четкость расчленени

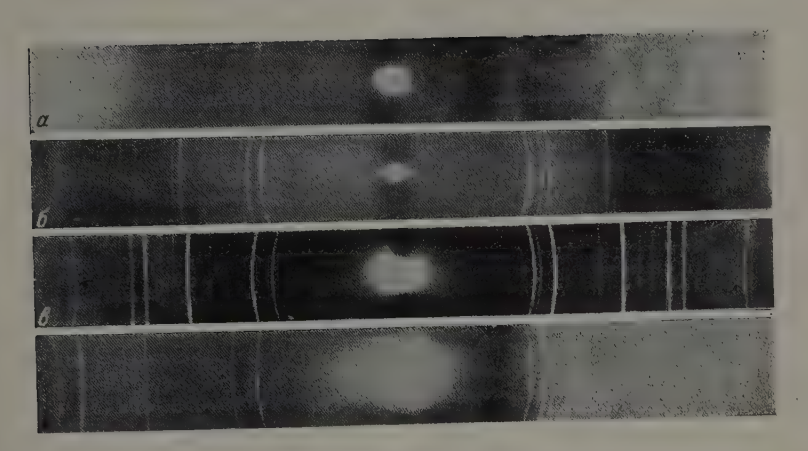



Рис. 8

на стадии процессов восстановления соответствующих высших окислов по ряду: $Fe_xO_y$, $Co_xO_y$ и $Ni_xO_y$, закономерно понижаются.

В этом же направлении понижается влияние реакционной диффузии элементарных частиц металла кристаллических решеток окислов на кинетику процесса восстановления.

## Выводы

1. Исследована кинетика восстановления $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, $NiO_{1,32}$ и $NiO$ водородом.

2. Восстановление $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ и $NiO_{1,32}$ водородом не сопровождается автокаталитическим развитием процесса. Период индукции отсутствует, а процесс сразу же начинается с максимальной скоростью.

3. Установлено, что $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ и $NiO_{1,32}$ восстанавливаются в одну стадию; кристаллохимические превращения $Ni_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow Ni_3O_4 \rightarrow NiO \rightarrow Ni$ в случае восстановления $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ и $NiO_{1,32} \rightarrow NiO \rightarrow Ni$ в случае восстановления $NiO_{1,32}$ на кинетических кривых заметно не обнаруживаются. Кривые восстановления $NiO_{1,32}$ имеют вполне плавный ход. Нисходящая ветвь кривых восстановления $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ при разных температурах меняет свое положение в зависимости от степени восстановления; поэтому она не связана с фазовыми превращениями.

4. Процесс восстановления $NiO$ развивается автокаталитически с наличием периода индукции.

5. Предложена схема механизма процесса восстановления безводных высших окислов никеля, согласующаяся с наблюденными явлениями и подтверждающая особенности механизмов восстановления $Fe_2O_3$ и $Co_3O_4O_y$, предложенных нами [1, 4—6].

6. Определены значения кажущейся энергии активации процессов восстановления водородом исследованных окислов 33,0 *ккал* для $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, 24 *ккал* для $NiO_{1,32}$ и 10,4 *ккал* для $NiO$.

Химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского
Днепропетровск

Поступила
10.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер, В. А. Юза и А. Н. Кузнецов, Ж. физ. химии, 25, 960, 1951.
2. В. А. Ройтер, В. И. Кармазин, В. А. Юза и А. Н. Кузнецов, Ж. физ. химии, 27, 125, 1953.
3. А. Н. Кузнецов, Ж. физ. химии, 27, 1808, 1953.
4. А. Н. Кузнецов, Физико-химические основы производства чугуна, Металлургиздат, 1956, стр. 80.
5. А. Н. Кузнецов, А. А. Шестопалова и Н. Ф. Кулиш, Ж. физ. химии, 32, 73, 1958.
6. А. Н. Кузнецов и Н. Ф. Кулиш, Укр. хим. ж., 24, 674, 1958.
7. A. F. Benton, R. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc., 46, 2728, 1924.
8. G. B. Taylor, H. W. Strkweather, J. Amer. Chem. Soc., 52, 2314, 1930.
9. Г. И. Чуфаров и А. П. Лохвицкая, Ж. физ. химии, 5, 1103, 1934.
10. Г. И. Чуфаров и Е. П. Татиевская, Теория и практика металлургии, № 4, 10, 1936.
11. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физ. химия пирометаллургических процессов, ч. 1, Металлургиздат, 1950, стр. 465.
12. С. Т. Ростовцев, М. Р. Мойсик и А. П. Ем, Сталь, 1, 7, 1953.
13. А. Г. Москвичева, Г. И. Чуфаров, Докл. АН СССР, 105, 510, 1955.
14. Г. Г. Уразов и Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 2, 194, 1948.
15. Д. П. Богацкий и А. С. Семенова, Ж. прикл. химии, 20, 89, 1947.
16. В. И. Архаров, Окисление металлов, Металлургиздат, 1945, стр. 168.
17. Д. П. Богацкий, Ж. общ. химии, 21, 3, 1951.
18. Д. П. Богацкий, Сб. научн. тр. Московского института цветных металлов и золота, вып. 6, ГОНТИ, 1938.
19. Е. Я. Роде, Ж. неорг. химии, 1, 1430, 1956.

20. Г. И. Чуфаров, М. Г. Журавлева и Е. П. Татиевская, Докл. АН СССР, 73, 1209, 1950.
21. Н. Г. Ключников, Руководство по неорганическому синтезу, Госхимиздат, 1953, стр. 117.
22. М. А. Лошкарев, А. И. Левин, Г. Б. Лапп, Тр. Уральск. индустр. ин-та (УИИ), Гос. научн.-техн. изд. лит. по черной и цветной металлургии, Свердловск, 1947, Москва, МВО, сб. 24, стр. 74.
23. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, Москва, Госхимиздат, 1955, стр. 428.
24. Руководство по препаративной неорганической химии, под редакцией Г. Брауера, ИИЛ, 1956, стр. 79.
25. А. Н. Кузнецов и Н. Ф. Кулиш, VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, секция физической химии, изд-во АН СССР, стр. 112.

---

## THE KINETICS AND MECHANISM OF REDUCTION OF NICKEL OXIDE BY HYDROGEN

***A. N. Kuznetsov*** *(Dniepropetrovsk)*

### Summary

The reduction of $Na_2O_3 \cdot H_2O$ and $NiO_{1,32}$ by hydrogen is not an autocatalytic process; no induction period is observed and the reactions start immediately at maximum rate. The reaction takes place in a single stage. The crystallochemical phase transitions $Ni_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow Ni_3O_4 \rightarrow NiO \rightarrow Ni$ are not manifested on the rate curves.

The reduction of NiO takes place autocatalytically with an induction period.

The mechanism outlined for the reduction of anhydrous higher nickel oxides by hydrogen is in agreement with the experimental facts and is supported by the specific features of the reduction mechanisms of $Fe_2O_3$ and $CO_3O_4O_y$[1—5].

The apparent activation energies of the reaction have been determined. For $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, $E$=33 *kcal/mole*; for $NiO_{1,32}$ $E$=24 *kcal/mole*; and for NiO, $E$=10.4 *kcal/mole*.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 1

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЛИНЕЙНОЙ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОТ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ

*Л. О. Мелешко*

Основными параметрами, при помощи которых может быть количест-енно охарактеризован процесс кристаллизации, являются: линейная ско-ость кристаллизации (л.с.к.), определяемая скоростью изменения линейных азмеров кристалла с течением времени, и число центров кристаллизации . ц. к.), характеризующих скорость возникновения зародышей новой фазы единицу времени в единице объема. Оба параметра являются функциями емпературы.

Однако вид этих функций, а также абсолютные значения л. с. к. ч. ц. к. в связи с экспериментальными затруднениями до настоящего ремени изучены слабо. Трудность получения температурной зависимо-ти этих параметров связана прежде всего с тем, что на процесс кри-таллизации, кроме природы вещества и температуры, влияет ряд других акторов, а именно: посторонние примеси в расплаве данного вещества, еплообмен, неоднородности маточной фазы, конвекционные токи, предва-ительный перегрев и другие. В связи с тем, что влияние этих факторов е поддается точному учету, при исследованиях температурной зависи-ости л. с. к. и ч. ц. к. их не принимают во внимание. Поэтому вполне чевидно, что полученные экспериментальные результаты имеют лишь риближенный характер.

До последнего времени существовало принципиальное различие между кспериментальными кривыми температурной зависимости л. с. к. и ч. ц. к. то различие заключалось в том, что кривые температурной зависимости исла центров имеют всегда резко выраженный максимум, тогда как кри-ые зависимости линейной скорости от $\Delta T$ во многих случаях имеют об-асть, в которой максимальная скорость не зависит от температуры. общем, кривые температурной зависимости ч. ц. к. не встречали особых озражений, тогда как относительно кривых температурной зависимости . с. к. не раз высказывались сомнения прежде всего по поводу самой етодики ее определения.

Так, например, Б. В. Старк, А. Н. Миркин и А. Н. Романский [1] указывают: Ввиду того, что точный вид кривых линейной скорости кристаллизации не может счи-аться достаточно изученным, а «падающий» вид кривой является весьма вероятным, виде упрощения принимаем графическое выражение л. с. к. в виде прямой».

Я. С. Уманский [2] считает, что получение полных кривых зависимости линейной корости кристаллизации от переохлаждения — задача очень трудная и до сих пор е решенная, и что нельзя еще сказать, какой вид имеют кривые $v = f(\Delta T)$: имеют и они четко выраженный максимум или «плато». Такие высказывания различных второв обусловливались тем, что имевшиеся экспериментальные результаты изме-ений линейной скорости никак не подтверждались теорией.

Нами [3] было показано, что противоречивые экспериментальные данные различ-ых авторов объясняются неправильной методикой измерения линейной скорости кри-таллизации по продвижению фронта кристаллизации в трубках со слабым отводом крытой теплоты, за счет чего температура на границе кристалл — расплав может начительно отличаться от температуры термостата.

Вместо обычного способа мы предложили новый метод измерения ли-ейной скорости по росту единичного зерна в тонких слоях. Примене-ием данного метода на пяти различных органических веществах — бетоле, алоле, антипирине, бензофеноне и кодеине — показано, что, несмотря на начительную величину максимального значения л. с. к. (до 40 *мм/мин*).

на кривой зависимости ее от температуры отсутствует «плато» и области нестационарных значений, которые отмечались В. И. Даниловым и Г. Тамманом.

Предложенный нами метод измерения л. с. к. по росту единичного зерна в тонких слоях дает возможность получить в основном правильный ход температурной зависимости линейной скорости. Однако и в этом случае в результате влияния посторонних факторов истинный ход кривой может быть несколько искажен. Поэтому, чтобы получить наиболее точные значения, необходимо дальнейшее усовершенствование методики с целью устранения влияния посторонних факторов на рост кристаллов.

Г. Тамман [4], затем Ф. К. Горский и Р. Я. Берлага [5] показали, что линейная скорость кристаллизации в сильной степени зависит от величины внутреннего диаметра трубки, в которой происходит кристаллизация. Расхождения в значении скорости для трубок разных диаметров объясняются условиями теплоотвода и влиянием поверхностных слоев стекла.

Можно было полагать, что в плоских препаратах существует аналогичная зависимость л. с. к. от толщины слоя. Поэтому в целях сравнения экспериментальных данных для различных веществ целесообразно проводить исследования в образцах определенной толщины.

При этом для получения наиболее правильной кривой температурной зависимости линейной скорости толщина слоя должна быть такой, при которой обеспечивается максимальный отвод теплоты при минимальном влиянии на процесс кристаллизации поверхностных слоев стекла. В целях изучения условий, обеспечивающих наибольшую гарантию точных измерений, в настоящей работе нами исследовалась л. с. к. салола и салипирина. При этом салол изучался в стеклянных трубках разных диаметров и в плоских препаратах разной толщины, а салипирин только в плоских препаратах различной толщины. Результаты измерений л. с. к. салола, проведенные нами в широком интервале его переохлаждения, изображены на рис. 1.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что температурная кривая л. с. к. салола при условиях плохого теплоотвода в стеклянных трубках имеет область, в которой максимальная скорость не зависит от переохлаждения («плато»). С уменьшением диаметра трубки «плато» не исчезает: незначительно уменьшается лишь значение линейной скорости в области «плато» и более низких температур, при этом максимум температурной кривой л. с. к. незначительно смещается в сторону более высоких температур.

Совершенно другая картина получается при исследовании линейной скорости кристаллизации в тонких слоях по росту единичных зерен. В этом случае, вследствие усиленного отвода теплоты плавления от фронта кристаллизации, последняя не оказывает существенного влияния на рост зародышей, и кривая температурной зависимости имеет резко выраженный максимум. В работе (3) показано, что такой вид температурных кривых характерен для всех веществ, независимо от величины их максимальной скорости кристаллизации. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что с уменьшением диаметра трубки или толщины слоя в плоских образцах линейная скорость при значительных переохлаждениях уменьшается.

Это явление объясняется влиянием на процесс кристаллизации поверхности стекла. Дело в том, что степень порядка молекул, находящихся вблизи поверхности стекла, выше, чем молекул в более глубоких слоях, вследствие их ориентации поверхностью стенки. В связи с этим вязкость расплава в пограничном слое бо́льшая, чем во внутренних слоях, что затрудняет флуктуацию молекул и агрегацию их к поверхности растущего кристалла. С этим связано замедление роста кристаллов в тонких слоях и узких капиллярах при значительных переохлаждениях расплава.

При температурах, выше температуры, соответствующей максимальной скорости, в тонких капиллярах и тонких слоях линейная скорость кристаллизации оказывается большей, чем в толстых. Очевидно, в этом случае основное влияние на процесс роста кристаллов оказывает выделяющаяся при кристаллизации скрытая теплота, которая, накапливаясь у фронта

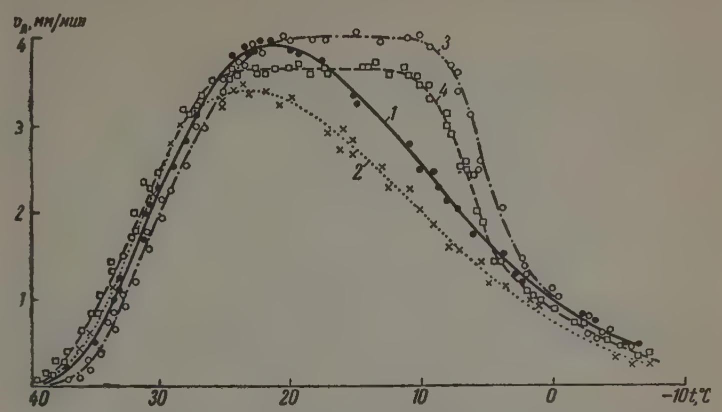



Рис. 1. Температурная зависимость линейной скорости кристаллизации салола: *1* — в плоском препарате толщиной 0,27 *мм*; *2* — 0,05 *мм*; *3* — в капилляре диаметром 1,2 *мм*; *4* — 0,7 *мм*

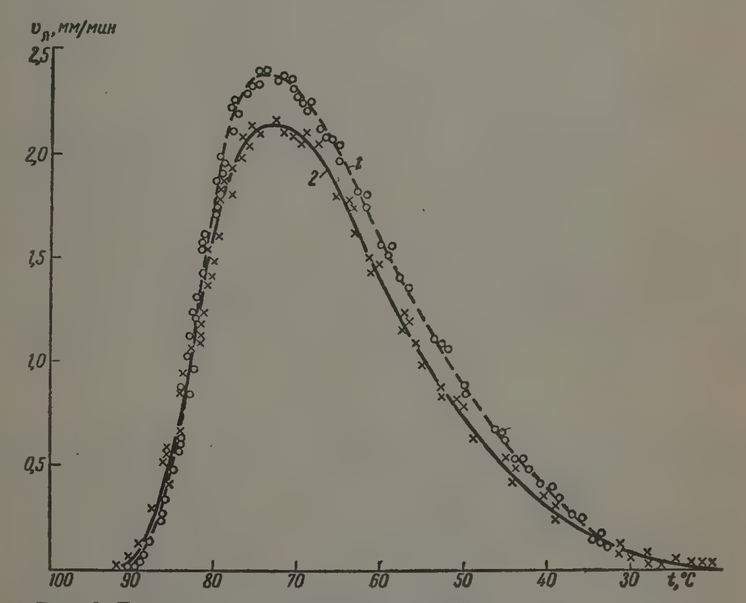



Рис. 2. Температурная зависимость линейной скорости кристаллизации салипирина: *1* — толщина препарата 0,27 *мм*; *2* — 0,05 *мм*

кристаллизации, тормозит рост кристаллов. Ее влияние особенно четко сказывается в толстых трубках, где имеется слабый отвод теплоты. Из приведенных данных видно, что влияние скрытой теплоты на скорость роста кристаллов почти не обнаруживается в плоских препаратах. Влияние поверхностных слоев стекла, особенно при значительных переохлаждениях, наблюдается.

Кроме салола, который характеризуется большим значением максимальной л. с. к., нами исследовалась температурная зависимость линейной скорости медленно кристаллизующегося салипирина в плоских слоях. Полученные экспериментальные результаты приведены на рис. 2. Из приведенных опытных данных видно, что и в случае медленно растущих кристаллов салипирина л. с. к. единичного зерна при температурах, равных и низших, чем температура, соответствующая максимальному значению линейной скорости кристаллизации, с уменьшением толщины образца уменьшается. Таким образом правильный ход кривой температурной зависимости л. с. к. можно получить только путем измерения скорости роста единичных зерен в плоских слоях, а не по продвижению границы раздела в стеклянных трубках, как это делалось раньше. Но и в плоских слоях для получения наиболее точных значений л. с. к. необходимо в области спадения кривой с увеличением переохлаждения соответственно увеличивать толщину препарата.

## Выводы

1. Получены опытные кривые температурной зависимости линейной скорости кристаллизации салола путем измерения скорости продвижения границы раздела кристалл — расплав в стеклянных трубках разных диаметров, а также салола и салипирина путем измерения скорости роста единичных зерен в плоских препаратах.

2. Установлено, что при кристаллизации в стеклянных трубках вследствие плохого теплоотвода температурная кривая линейной скорости кристаллизации имеет «плато», т. е. область температур, где линейная скорость кристаллизации не зависит от переохлаждения. С уменьшением диаметра трубки, благодаря влиянию поверхностных слоев стекла, «плато» понижается, и максимум кривой л. с. к. смещается в сторону более высоких температур.

3. Измерения л. с. к. по росту единичного зерна в плоских препаратах дает температурную кривую с резко выраженным максимумом, наличие которого обусловливается хорошими условиями теплоотвода. Уменьшение толщины слоя ведет к замедлению линейной скорости кристаллизации в области больших переохлаждений, что связано с влиянием поверхностных слоев стекла.

4. Показано, что наиболее правильную температурную зависимость л. с. к. можно получить путем измерения скорости роста единичного зерна в плоских препаратах с переменной толщиной слоя.

Полоцкий педагогический институт

Поступила 22.XI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Старк, И. Л. Миркин, А. В. Романский, Сб. трудов Московского ин-та стали им. И. В. Сталина, вып. 7, 1935.
2. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, С. Т. Кишкин, Н. С. Фастов, С. С. Горелик, Физическое металловедение, Металлургиздат, 1955.
3. Л. О. Мелешко, Кандидатская диссертация, Минск, 1954.
4. Густав Тамман, Стеклообразное состояние, М.— Л., 1935.
5. Р. Я. Берлага, Ф. К. Горский, Ж. эксперим. и теор. физ., 1, 1934.

## A STUDY OF THE LINEAR RATE OF CRYSTALLIZATION AS FUNCTION OF LAYER THICKNESS

*L. O. Meleshko (Polozk)*

Summary

An experimental study has been made of the linear rate of crystallization (l. r. c.) of salol in tubes of varying diameters and of the linear rate of growth of a single grain of salol and salipyrene in tablets of varying thicknesses.

It has been found that the «plateau» on the temperature curve of l. r. c. present in measurements with the tubes is absent in the case of the tablets. The effect of the surface layers of glass on the l. r. c. has been determined.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛОВ К ОКИСИ АЛЮМИНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПОСЛЕДНЕЙ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

*В. А. Комаров, Е. А. Черникова, Г. Р. Квятковская и Е. А. Пиганова*

По вопросу о влиянии окисных добавок на каталитические свойства кислов металлов в литературе имеется значительный и в то же время противоречивый экспериментальный материал, как это следует, например, з обзорной статьи Г. М. Жабровой [1]. Поэтому получение новых надежых результатов в указанном направлении может представить определенный интерес.

## Экспериментальная часть

Исследованные образцы препаратов готовились осаждением гидроокиси раствором щелочи из раствора алюмокалиевых квасцов с добавкой нитратов магния, тория, хро а или циркония в количествах, обеспечивающих содержание 1 мол. % соответствуюих окислов в окиси алюминия. Примеси окислов и их концентрация были выбраны аким образом, чтобы введение их могло вызвать расширение решетки основного кисла.

Все препараты окиси алюминия характеризовались насыпным весом в *г/мл*, удельой поверхностью, определенной по изотермам адсорбции азота при температуре жидого кислорода и вычисленной по уравнению БЭТ [2], а также данными по рентгенорафическому фазовому анализу, произведенному благодаря любезной помощи коллекива лаборатории рентгенографии ЛГУ.

Изопропиловый спирт применялся предварительно осушенный и разогнанный, одержащий 0,7—0,9% воды и имеющий следующие константы, почти совпадающие литературными: т. кип. 82,5°, $n_D^{20}$ 1,3773.

Испытание препаратов окислов в качестве катализаторов реакции каталитическо о разложения изопропилового спирта заключалось в определении температуры нача а реакции [3] по началу газообразования и проведении опытов при четырех темпе атурах и различных объемных скоростях. Течение процесса контролировалось колиеством образовавшегося газа и конденсата, анализом конденсата на содержание воды агнийнитридным [4] и ацетона гидроксиламинным методом и анализом газа на приоре ВТИ на содержание $CO_2$, $CO$, $C_3H_6$, $O_2$ и $H_2$.

Полученные результаты приводятся в табл. 1 и 2. Следует указать, что роцент разложенного спирта вычисляется по количеству полученного ропилена, содержание которого в газе во всех случаях было 97—98%; умма же учтенных продуктов является суммой весовых количеств коненсата и пропилена, отнесенной к весу пропущенного спирта и выраженой в процентах. Продуктом реакции во всех случаях являются вода и ропилен; только при 206° для катализатора с примесью $ZrO_2$ было обнаужено в конденсате весьма незначительное количество ацетона.

Из рассмотрения указанных таблиц следует, что

1) Температура начала реакции почти не зависит от наличия примеей. В связи с изменениями самих окислов, происходящими в результате х работы в качестве катализаторов, отдельные определения температуры ачала реакции для одного и того же препарата окисла могут отличаться т первоначальных на 20—35° в сторону возрастания с увеличением врепени работы окисла; влияние примеси других окислов к $Al_2O_3$ имеет в свяи с этим второстепенное значение и, кроме того, почти не сказывается на мпературе начала реакции. Необходимо указать, что при проведении

опытов были приняты меры к возможно точному и объективному определению температуры начала реакции; опыты проводились на трех сериях препаратов, приготовленных в идентичных условиях в разное время и исследованных на различных установках различными экспериментаторами.

2) Скорость реакции разложения изопропилового спирта несколько зависит от наличия 1 мол. % примесей других окислов к окиси алюминия, повышаясь в различной степени в зависимости от природы примеси и температуры опыта.

Из данных табл. 1 и 2 следует, что влияние, оказываемое примесями к окиси алюминия, на каталитическое разложение изопропилового спирта зависит, кроме характера примеси, и от температуры.

По-видимому, здесь имеет место явление, обнаруженное С. З. Рогинским и сотрудниками [5] и названное модифицированием второго рода. Примеси несколько повышают степень превращения спирта в степени, зависящей от природы добавки, а также от температуры.

Таблица 1

**Результаты каталитического разложения изопропилового спирта на различных препаратах окиси алюминия**

| Состав (уд. поверхность, $м^2/г$) | Начало реакции $t$, °C | $t_{опыта}$, °C | $\frac{C_3H_6}{H_2O}$ | Превращ. спирт. % | Сумма учтенных продуктов, % |
|---|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | 160— | 206 | 0,63 | 45 | 103 |
| (173) | —198 | 230 | 1,1 | 67 | 91 |
| | | 260 | 1,2 | 96 | 101 |
| $Al_2O_3$ | 162— | 206 | 0,95 | 52 | 95 |
| с $ThO_2$ | —185 | 230 | 1,2 | 57 | 87 |
| (71) | | 260 | 1,1 | 96 | 100 |
| $Al_2O_3$ с | 160— | 206 | 0,7 | 42 | 97 |
| $Cr_2O_3$ | —185 | 230 | 1,17 | 90 | 100 |
| (83) | | 260 | 0,98 | 100 | 100 |
| $Al_2O_3$ с | 168— | 206 | 0,7 | 29 | 87 |
| MgO | —195 | 230 | 1,07 | 61 | 90 |
| (61) | | 260 | 0,98 | 98 | 97 |
| $Al_2O_3$ с | 166— | 206 | 1,2 | 65 | 97 |
| $ZrO_2$ | —184 | 230 | 1,04 | 78 | 90 |
| (111) | | 260 | 1,25 | 90 | 102 |

Таблица 2

**Кинетическая характеристика реакции каталитического разложения изопропилового спирта**

| Состав по приготовлению | Состав по рентгеноанализу | $t_{опыта}$, °C | $\frac{dc}{d\tau}R \cdot 10^3$ | $k_0 \cdot 10^4$, мин.$^{-1}$ | $E_A$ *ккал/моль* | A |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | $\gamma$-$Al_2O_3$ | 206 | 0,81 | 0,44 | | |
| | | 230 | 1,25 | 0,63 | 6,9 | 0,091 |
| | | 260 | 1,75 | 0,92 | | |
| $Al_2O_3$ с | $Al_2O_3$, | 206 | 0,85 | 0,84 | | |
| $Cr_2O_3$ | аморфный | 230 | 1,23 | 1,59 | 8,4 | 0,726 |
| | | 260 | 2,05 | 2,01 | | |
| $Al_2O_3$ с | $\gamma$-$Al_2O_3$ | 206 | 0,45 | 0,79 | | |
| MgO | | 230 | 1,22 | 1,67 | 11,7 | 19,5 |
| | | 260 | 2,03 | 2,69 | | |
| | $Al_2O_3$, | 206 | 0,98 | 1,12 | | |
| $Al_2O_3$ с | аморфный | 230 | 1,13 | 1,23 | 7,8 | 0,302 |
| $ThO_2$ | | 260 | 1,85 | 2,05 | | |
| $Al_2O_3$ с | $Al_2O_3$, | 206 | 1,05 | 0,98 | | |
| $ZrO_2$ | аморфный | 230 | 1,28 | 1,18 | 3,0 | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| (111) | | 260 | 1,47 | 1,35 | | |

Из сопоставления данных табл. 1 и 2 следует, что нет ясно выраженной ависимости между величиной удельной поверхности, рентгеноаморфноютью или наличием рентгенографически определяемой γ-структуры, одной стороны, и каталитической активностью — с другой. При этом ледует иметь в виду, что рентгеноаморфность может, как известно [6], ызываться малыми размерами участков упорядоченной структуры.

В табл. 2 находятся величины, характеризующие кинетику каталитиеской дегидратации изопропилового спирта на различных препаратах киси алюминия, отличающихся природой содержащейся примеси, скоость реакции в молях превращенного спирта в минуту, константы скоости, отнесенные к единице поверхности, а также энергия активации $E_A$ *ккал/моль* и предэкспоненциальный множитель $A$ в уравнении Аррениуса.

Из рассмотрения табл. 2 следует, что добавка примесей к окиси алюмиия в большинстве случаев увеличивает энергию активации реакции каалитической дегидратации изопропилового спирта. Повышение величины нергии активации, при неизменности температуры начала реакции, как в других случаях, компенсируется в значительной степени увеличением редэкспоненциального множителя $A$.

Полученные нами данные находятся в соответствии со взглядами, развиваемыми С. З. Рогинским в отношении модифицирующего действия добавок [5].

## Выводы

1. Показано, что примеси некоторых окислов в количестве 1 мол.% окиси алюминия не вызывают изменения избирательной способности киси алюминия и несколько повышают ее активность в реакции каталиической дегидратации изопропилового спирта.

2. Влияние исследованных примесей к $Al_2O_3$ на ее каталитическую ктивность не находится в заметной связи со структурой соответствующих репаратов.

3. Сопоставление кинетической характеристики дегидратации изопроилового спирта на препаратах окиси алюминия, отличающихся содержаием примесей, показывает, что примеси или вызывают увеличение энерии активации указанной реакции при одновременном увеличении велиины предэкспоненциального множителя или, напротив, уменьшение нергии активации при одновременном уменьшении предэкспоненциалього множителя.

Поступила
23.IV.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Жаброва, Успехи химии, 20, 450, 1951.
2. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, т. 1, 234, 1948.
3. В. А. Комаров, Ж. физ. химии, 27, 1748, 1953.
4. C. Diletrich, C. Conrad, Angewan. Chem., 44, 532, 1931.
5. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 6, 41, 1949.
6. R. Fricke, Handb. d. Katalyse, 4, 36, 1943.

## THE EFFECT OF SOME OXIDE ADMIXTURES TO ALUMINUM OXIDE ON ITS CATALYTIC ACTIVITY IN THE DECOMPOSITION OF ISOPROPYL ALCOHOL

*V. A. Komarov, E. A. Chernikova, G. P. Kvyatkovskaya* and *E. A. Piganova (Leningrad)*

Summary

The admixture of some oxides to aluminum oxide in the amount of 1% has been shown not to cause any change in the selectivity of the latter and to somewhat raise its activity in the catalytic dehydration of isopropyl alcohol. The effect of the admixtures is not manifestedly related to the corresponding structure of the preparations. Comparison of the kinetic characteristics of the dehydration of isopropyl alcohol on aluminum oxide specimens differing in their admixtures showed that the latter either are the cause of an increase in the activation energy of this reaction with simultaneous increase in the preexponential factor or, on the contrary, of a decrease in the activation energy with simultaneous decrease in value of the preexponential factor.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# ФИЗИКО-ХИМИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА

## VIII. О ТЕПЛОВОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ ОЗОНА

*В. В. Ястребов*

В предыдущей статье [1] были изложены результаты экспериментального исследования условий распространения пламени в газовых смесях озона. Простой вид найденных концентрационных границ взрываемости и малые различия их для разных разбавителей указывают на их чисто тепловую природу. В настоящей статье делается попытка объяснить обнаруженные закономерности с точки зрения тепловой теории.

Различают тепловой и цепной механизмы распространения пламени в газах. При тепловом механизме продвижение фронта пламени обусловливается предшествующим распространением тепловой волны. В случае цепного механизма причиной продвижения взрывной волны является диффузия активных промежуточных продуктов, участвующих в образовании реакционных цепей; тепловая волна при этом следует за потоком активных частиц.

Цепное распространение взрыва всегда связано с большой спецификой действия различных разбавителей. При ярко выраженном цепном характере процесса могут существовать оптимальные концентрации разбавителя, при которых распространение пламени является особенно легким или, наоборот, наиболее затруднено.

Влияние примесей на границы распространения пламени при цепном механизме было подробно изучено Д. В. Алексеевым на примере ацетилена [2]. Им было показано, что предельное давление ацетилена, необходимое для распространения взрыва, резко увеличивается или уменьшается при добавлении уже небольших количеств посторонних газов или паров и при дальнейшем увеличении количества примеси проходит через максимальные и минимальные значения. Изучение этих явлений дало возможность Д. В. Алексееву впервые применить простейшие представления о цепных процессах к теории распространения взрыва.

Согласно тепловой теории, основные положения которой общеизвестны (см., например, [3]), пламя в газе распространяется от слоя к слою в результате того, что предыдущие слои уже сгоревшего газа поставляют за счет теплопроводности необходимую энергию для воспламенения последующих слоев. При этом на подогрев ближайшего слоя газа тратится только часть тепла, часть же рассеивается бесполезно. Можно предположить таким образом, что возможность продвижения фронта пламени определяется следующими величинами:

1) количеством тепла $q$, выделяющимся при сгорании озона, пропорциональным его парциальному давлению в газовой смеси;

2) количеством тепла $q_1$, необходимым для нагрева впереди лежащего слоя газа до некоторой постоянной температуры, пропорциональным теплоемкости смеси $C_p$;

3) потерями тепла $q_2$, пропорциональными теплопроводности смеси $\lambda$.

Для границы взрываемости тепловой баланс запишется следующим образом:

$$q = q_1 + q_2 \quad (1)$$

или

$$p_{O_3} = aC_p + b\lambda. \quad (2)$$

Для количественных сопоставлений необходимо сделать дополнительное предположение относительно величины коэффициентов $a$ и $b$,

будем считать их постоянными и одинаковыми для всех газов. Величины $C_p$ и $\lambda$ считаем для смеси газов аддитивными, тогда

$$p_{O_3} = a\,(p_x C_x + p_{O_3} C_{O_3}) + b\left(\frac{p_x}{p_{O_3} + p_x}\,\lambda_x + \frac{p_{O_3}}{p_x + p_{O_3}}\,\lambda_{O_3}\right). \qquad (3)$$

Введем обозначения:

$$l = \frac{aC_x}{1 - aC_{O_3}};\quad m = \frac{b\lambda_x}{1 - aC_{O_3}};\quad n = \frac{b\lambda_{O_3}}{1 - aC_{O_3}}. \qquad (4)$$

Пользуясь ими, можно переписать уравнение (3) в более удобной форме:

$$p_{O_3} = lp_x + n + (m - n)\,\frac{p_x}{p_{O_3} + p_x}. \qquad (5)$$

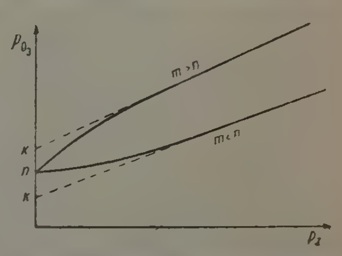
Уравнение (5) в координатах $p_{O_3} - p_x$ представляется кривой гиперболического вида; не приводя подробностей математического анализа укажем только на ее свойства, которые понадобятся в дальнейшем. Кривая пересекает ось ординат в точке $p_{O_3} = n$, соответствующей граничному давлению взрываемости чистого озона. При $p_x \to \infty$ она асимптотически приближается к прямой

$$p_{O_3} = lp_x + k, \qquad (6)$$

где

$$k = \frac{ln + m}{1 + l}. \qquad (7)$$

При $m > n$, т. е. при $\lambda_x > \lambda_{O_3}$, асимптота проходит выше кривой, при $m < n$ — ниже (рисунок). При $m = n$ уравнение (5) переходит в уравнение прямой; что, как видно из условия (4), осуществляется в том случае, когда теплопроводность разбавителя равна теплопроводности озона.




Форма кривых, представляющих уравнение (5), при $m > n$ и $m < n$ (пунктиром показаны асимптоты)

Пользуясь выведенными соотношениями, рассмотрим концентрационные границы, полученные в предыдущей работе [1]. Для исследованных смесей озона коэффициенты уравнения (5) находились из опытов при больших давлениях, в которых граница взрываемости не искажалась действием поджигающей искры, а также из опытов с неразбавленным озоном при поджигании газа нагретой проволокой; $l$ равно тангенсу угла наклона прямолинейной части графика; $n$ равно граничному давлению взрываемости чистого озона (при тепловом способе воспламенения), т. е. 9 *мм* рт. ст.; $m$ определяется из условия (7), после того как определены $l$, $n$ и $k$ (величина $k$ выражается отрезком, отсекаемым при продолжении прямолинейной части графика до пересечения с осью $p_{O_3}$).

Согласно условию (4) коэффициенты $l$ для разных смесей должны находиться в том же отношении друг к другу, как теплоемкости разбавителей. В табл. 1 приведены величины $l$, полученные из опытных кривых [1], и ниже — их относительные величины при $l_{(O_2+O_3)}$, принятом за единицу. В следующих строках таблицы даны относительные величины для теплоемкостей $C_p$ соответствующих разбавителей при разных температурах. Из таблицы видно, что для кислорода и аргона соответствие между относительными значениями $l$ и $C_p$ приблизительно имеется, однако для углекислого газа это не выполняется — $CO_2$ в качестве разбавителя почти не отличается от $O_2$.

Ввиду того что константа $l$ определяется с достаточной точностью, сходство $CO_2$ с $O_2$ не может быть объяснено ошибками опыта.

Таблица 1

| | | $O_3+O_2$ | $O_3+CO_2$ | $O_3+Ar$ |
|---|---|---|---|---|
| $l$ | | 0,100 | 0,105 | 0,072 |
| Относит. значения $l$ | | 1 | 1,05 | 0,72 |
| Относит. знач. $C_p$ | при 20° | 1 | 1,3 | 0,74 |
| | » 100° | 1 | 1,4 | 0,72 |
| | » 300° | 1 | 1,5 | 0,70 |

Объяснение можно найти в том, что в процессе быстрого нагрева поджигаемого слоя колебательные степени свободы молекул $CO_2$ не успевают возбуждаться и не вносят, таким образом, своей доли в величину теплоемкости, хотя после прохождения взрывной волны тепловая энергия распределяется, конечно, по всем степеням свободы.

Аналогичные явления наблюдаются при распространении звука в газах; при достаточно высокой частоте звука колебательные степени свободы не успевают возбуждаться, что сказывается на скорости распространения звуковой волны, зависящей от теплоемкости газа. Дисперсия звука в $CO_2$ [4], т. е. выпадение колебательных степеней свободы, начинается при частотах $3 \cdot 10^4$ *гц*. При $3 \cdot 10^5$ *гц* и выше в распространении звука принимают участие уже только поступательные и вращательные степени свободы. Таким образом колебательные степени свободы не успевают возбуждаться в том случае, если изменение состояния газа происходит за время $3 \cdot 10^{-5}$— $3 \cdot 10^{-6}$ *сек*.

Время, за которое происходит нагрев газа во взрывной волне в наших опытах, имеет приблизительно ту же величину. Действительно, толщина фронта пламени для смесей озона с кислородом по Льюису и Эльбе [5] имеет порядок $\Delta = 10^{-3}$— $10^{-4}$ *см*. Если принять скорость распространения пламени на границе взрываемости $u = 20$ *см/сек* (меньшие скорости наблюдаются только при ярко выраженном цепном механизме распространения), то время нагрева газа, равное $\Delta/u$, составит $5 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-6}$ *сек*, т. е. величину того же порядка. Молекула $CO_2$ линейна и, подобно двухатомным молекулам, имеет только две вращательные степени свободы, чем и объясняется близость границ взрываемости смесей с $CO_2$ и с $O_2$.

Кривая для смесей $O_3 + N_2$ не имеет достаточно определенной формы: опыты этой серии давали плохую сходимость. Однако, несмотря на некоторый разброс опытных точек, можно видеть, что азот как разбавитель в пределах возможных ошибок опыта не отличается от кислорода.

Хлор в качестве разбавителя, при условии 85%-ного разложения озона, также сходен с двухатомными газами; таким образом, истинная граница распространения пламени и в этом случае определяется чисто тепловыми факторами. При более низких концентрациях озона, при которых пламя угасает на некотором расстоянии от источника воспламенения, определенную роль, по-видимому, играют и цепные процессы, обнаруженные Боденштейном [6] при изучении кинетики невзрывного термического разложения озона в присутствии хлора.

Опыты с $CCl_4$ были проведены только при низких давлениях, поэтому количественное обсуждение их не представляется возможным. Однако из них все же видно, что истинная граница взрываемости должна проходить заметно выше, чем для остальных смесей, очевидно, за счет лишней вращательной степени свободы молекулы $CCl_4$.

Теплопроводность газов, согласно уравнению (5), гораздо меньше влияет на положение границы взрываемости в области больших давлений, чем теплоемкость, поэтому определение коэффициентов $m$ из имеющихся

пытных данных не может быть выполнено с такой точностью, как коэффициентов $l$, учитывая некоторый разброс опытных точек и необходимость кстраполяции прямолинейной части кривых в область низких давлений. огласно условию (4), коэффициенты $m$ для разных смесей должны нахоиться в том же отношении друг к другу, как теплопроводности разбави-елей. В табл. 2 приведены полученные из опытных кривых [1] значения . вычисленные при их помощи значения $m$, относительные значения $m$ ри $m_{O_3-O_2}$, принятом за единицу, и, наконец, относительные величины еплопроводности. Учитывая, что в данном случае точность экстраполяции ала, согласие можно считать удовлетворительным.

Предложенная интерпретация концентрационных границ взрываемости позволяет попутно сделать оценку теплопроводности озона, например, из данных для озоно-кислородных смесей, изученных наиболее щательно. Из (4) следует, что $\lambda_{O_3}=(n\ m_x)\lambda_x$, откуда получаем, что при коматной температуре коэффициент теплопроводности для газообразного озоа должен составлять около $\frac{3}{4}$ коэффициента для кислорода, т. е. около ,5$\cdot 10^{-5}$ *кал/см·сек·град.*

Таблица 2

| | $O_3+O_2$ | $O_3+CO_2$ | $O_3+Ar$ |
|---|---|---|---|
| $k$ | 12,0 | 7,0 | 7,5 |
| $m$ | 12,3 | 6,8 | 7,4 |
| Относит. знач. $m$ | 1 | 0,55 | 0,60 |
| Относит. знач. $\lambda_x$ при 20° | 1 | 0,63 | 0,68 |

## Выводы

Результаты экспериментального исследования концентрационных границ взрываемости для газовых смесей озона, изложенные в предыдущей татье [1], обсуждены с точки зрения теплового механизма распростраения пламени, учитывающего потери тепла из взрывной волны за счет еплопроводности и неравновесное распределение энергии по степеням вободы молекул во взрывной волне. Предложена формула (5), описывающая влияние парциального давления разбавителя на границу взрываемости озона, которая при сделанных допущениях описывает положение раниц взрываемости при давлениях, близких к атмосферному.

Из данных по взрываемости сделана оценка коэффициента теплопроодности газообразного озона, который равен приблизительно .5$\cdot 10^{-5}$ *кал/см сек·град* при комнатной температуре.

Московский государственный универстет им. М. В. Ломоносова

Поступила 17.XII.1957

## ЛИТЕРАТУРА

В. В. Ястребов, Н. И. Кобозев, 33, 1701, 1959.
Д. В. Алексеев, О взрывном разложении ацетилена, 1915.
Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, 1944; Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, 1948; В. Йост, Взрывы и горение в газах, 1952.
H. O. Kneser, Ann. Physik, 11, 761, 777, 1931.
B. Lewis, G. Elbe, J. Chem. Phys., 2, 537, 194.
M. Bodenstein, Padelt, Schumacher, Z. phys. Chem., 125, 209, 1929.

# THE PHYSICAL CHEMISTRY OF CONCENTRATED OZONE

## VIII. ON THE THERMAL PROPAGATION OF FLAME IN GASEOUS MIXTURES OF OZONE

*V. V. Yastrebov (Moscow)*

Summary

The results of experimental study on the concentration boundaries of explosibility for gaseous mixtures of ozone described in the previous report [1] have been discussed from the standpoint of the thermal mechanism of flame propagation. The main assumption is that the heat ($q$) from the already burned gas layers is partially ($q_1$) consumed in heating subsequent layers and partially ($q_2$) lost as the result of thermal conductivity. It is postulated that $q$, $q_1$ and $q_2$ are proportional respectively to (1) the ozone content of the mixture, (2) to the heat capacity and (3) to the thermal conductivity of the mixture. Equation (5) derived on the basis of these assumptions describes the position of the boundaries of explosibility for pressures close to atmospheric if it be also assumed that non-equilibrium distribution of energy takes place among the degrees of freedom of the molecules (the vibrational degrees of freedom are not excited).

The relations derived make it possible to estimate the value of the thermal conductivity coefficient for gaseous ozone (ca. $4.5 \times 10^{-5}$ cal/cm·sec·deg) from the boundaries of explosibility.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ УРАНИЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

## СПЕКТРЫ КООРДИНАЦИОННО СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ГИДРАТАХ УРАНИЛНИТРАТА В ОБЛАСТИ ЧАСТОТ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ

*В. М. Вдовенко и Д. Н. Суглобов*

При изучении экстракции и растворимости уранилнитрата в органиче-ких растворителях значительное внимание уделялось выяснению роли идратной воды, которая частично переходит вместе с солью в фазу орга-ического растворителя.

Катцин и Салливэн [1] рассматривали гидратную воду лишь с точки зрения кон-уренции молекул воды и органического растворителя за место в координационной фере шестивалентного урана. С другой стороны, Глюкауф и Маккей [2], полагая коор-инационное число уранила равным шести и учитывая, что при экстракции в этиловый фир уранилнитрат переходит в слой эфира в форме недиссоциированных молекул четырьмя молекулами гидратной воды, указали на возможность образования водо-одной связи между гидратной водой и растворителем. Однако в их последующих ра-отах это соображение не было развито и подтверждено.

В. М. Вдовенко и И. Г. Суглобова [3], отмечая чрезвычайно низкую астворимость безводного диэфирата уранилнитрата в простых эфирах о сравнению с хорошей растворимостью тригидрата и, особенно, дигидрата-иэфирата уранилнитрата, предположили, что это различие в значитель-ой мере определяется неодинаковостью характера сольватации указанных оединений при растворении. Молекулы гидратной воды в $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ поляризуются вследствие отталкивания протона от положительно аряженного иона урана, связь между кислородом и водородом ослабляет-я, и молекула воды приобретает «кислотные» свойства. Вследствие этого оявляется возможность образования связи между «кислой» координи-ованной водой и молекулами основного растворителя, которая способ-твует появлению растворимых комплексов. Молекулы эфира, координи-ованные непосредственно к урану в $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, поляризуются лабо и не в состоянии образовать аналогичные прочные связи, что отри-ательно влияет на растворимость этого сольвата в эфире.

С целью проверки предположений о поляризации координированной уранилнитрату воды и об образовании связи кислотно-основного харак-ера между координированной водой и растворителем, в настоящей работе ыли изучены инфракрасные спектры поглощения растворов гидратов ранилнитрата с разными изотопными модификациями воды в этиловом фире, ββ′-дихлордиэтиловом эфире, дипропилсульфиде, ацетонитриле нитрометане в области частот валентных колебаний OH(OD).

### Экспериментальная часть

В работе были использованы тщательно очищенные и высушенные растворители, лотность и показатель преломления которых совпадали с табличными. Гидраты ура-илнитрата и безводный уранилнитрат были приготовлены способами, описанными анее [3]. Раствор $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2D_2O$ в эфире был получен путем добавления небольших оличеств $D_2O$ в сосуд с эфиром, на дне которого находился практически нераствори-ый $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$. При этом происходило растворение части осадка в эфире. оотношение числа молекул уранилнитрата и воды в полученном растворе в точности

равнялось 1 : 2. Аналогичным образом был получен раствор $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2HDO$. В смеси $D_2O$ и $H_2O$ всегда существуют три изотопические формы: $D_2O$, $HDO$ и $H_2O$, относительное содержание которых определяется исходным количеством легкой и тяжелой воды [4]. Чтобы свести к минимуму содержание легкой воды и тем самым исключить появление в области частот валентных колебаний OH ее полос поглощения, в добавляемой к $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ изотопической смеси тяжелая и легкая вода брались в соотношении 10 : 1.

Инфракрасные спектры поглощения растворов воды и гидратов уранилнитрата в различных органических растворителях в области 2000—4000 $см^{-1}$ были получены на инфракрасном спектрометре фирмы Perkin — Elmer, модель 12B с призмой из фтористого лития с автоматической записью спектра пером. Часть спектров была получена также на инфракрасном спектрометре ИКС-6. Градуировка приборов производилась по колебательно-вращательным спектрам газов HCl, HBr, $NH_3$ и $H_2O$. Растворы помещались в кюветы постоянной толщины с вкладышами и окнами из флуорита. Толщина слоя варьировалась от 50 до 500 μ.

## Обсуждение результатов

Как известно, спектр жидкой воды, а также спектр воды, растворенной в органических растворителях в области 3200—3800 $см^{-1}$, состоит из двух полос, соответствующих симметричному $\nu_1$ и антисимметричному $\nu_3$ валентным колебаниям [4, 5]. По мере увеличения протонакцепторных свойств растворителя происходит закономерное смещение обеих полос в длинноволновую часть спектра [5].

Координация молекул воды у уранилнитрата, приводя к протонизации водорода воды в результате отталкивания его от положительно заряженного иона урана, должна способствовать образованию более прочной связи между таким водородом и протонакцепторной группой основного растворителя, по сравнению с прочностью обычной водородной связи между свободно растворенной водой и молекулами растворителя. Это обстоятельство в соответствии с [5, 6] должно привести к смещению полос валентных колебаний координированной воды в длинноволновую часть спектра относительно положения полос свободно растворенной воды. В системе связей (в данном случае раствор гидрата уранилнитрата в эфире):

$$
\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad\;\, R \\ U \leftarrow O - H \cdots O\!\!\diagup\!\!\diagdown \\ \quad\;\;\diagup \qquad\qquad\quad\;\; R \\ \;\; H \end{array}
$$

колебания OH воды должны быть весьма чувствительны к прочности межмолекулярной связи H...O, и поэтому можно ожидать, что изменение основности растворителя заметным образом скажется на смещении полос. На рис. 1 представлены инфракрасные спектры поглощения растворов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в этиловом эфире, β,β′-дихлордиэтиловом эфире, дипропилсульфиде, ацетонитриле и нитрометане в области 3000—3800 $см^{-1}$. Протонакцепторные свойства указанных жидкостей [за исключением $(C_3H_7)_2S$, константа основности которого нам неизвестна] последовательно уменьшаются [6]. Известно, что при растворении $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в таких растворителях, как простые эфиры, обе молекулы гидратной воды остаются координированными к уранилнитрату [1, 7]. Поэтому следует считать, что полосы в спектрах растворов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ принадлежат координированной воде. Из рис. 1 видно, что ожидаемое смещение в длинноволновую часть спектра полос связанной воды, по сравнению с положением полос свободно растворенной воды, действительно имеет место. Оно увеличивается по мере возрастания основности растворителя и достигает весьма значительной величины (~400 $см^{-1}$) в случае этилового эфира. Полосы OD в спектре эфирного раствора $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2D_2O$ также смещены в сторону меньших частот относительно положения полос поглощения свободно растворенной $D_2O$ (рис. 2).

Отметим ряд деталей в спектрах поглощения координированной воды, изображенных на рис. 1.

Длинноволновая часть полосы поглощения $H_2O$ не могла быть прослежена до конца, поскольку в области 2800—3000 $см^{-1}$ расположены интенсивные полосы, соответствующие C—H валентным колебаниям растворителя, которые затемняют картину. Полосы поглощения координированной воды имеют отчетливо выраженную дублетную структуру. С целью выяснения, соответствуют ли максимумы поглощения симметричному и антисимметричному колебаниям координированной воды, или их происхождение имеет иную природу, был получен спектр эфирного раствора $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2HDO$ (рис. 3, *а*, кривая 1). Как известно, в области частот валентных O—H колебаний молекула полутяжелой воды имеет одну простую полосу [4]. Согласно рис. 3, *а* в спектре координированной полутяжелой воды, так же как и в спектре HDO, свободно растворенной в эфире, имеется одна полоса. Сохранение структуры полос при переходе от свободно растворенной к координированной воде указывает, что длинно- и коротковолновый максимумы поглощения в спектре координированной легкой воды следует, по-видимому, приписать соответственно симметричному и антисимметричному валентным колебаниям воды. Этот результат может служить указанием на то, что при координации молекулы воды, сильно деформируясь, все же не теряют своей индивидуальности,

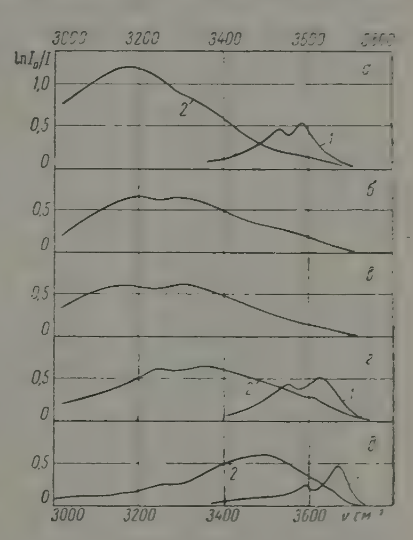



Рис. 1. Спектры поглощения растворов. 1 — воды и 2 — $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в: *а*— этиловом эфире, *б* — β,β′-дихлордиэтиловом эфире; *в* — дипропилсульфиде; *г* — ацетонитриле; *д* — нитрометане. Эффективная толщина слоя воды во всех случаях одинакова

что подтверждают результаты изучения изотопного обмена в солях уранила и их спектров комбинационного рассеивания [8, 9], из которых вытекает, что в гидратах солей уранила уранил-ион имеет форму $UO_2^{2-}$, а не $U(OH)_4^{2-}$, как предлагалось в [10].

Ранее отмечалось [5], что параллельно увеличению протонакцепторных свойств растворителя происходит уменьшение относительной интенсивности полосы антисимметричного колебания и увеличение интенсивности полосы симметричного колебания. Как это видно из рис. 1, при переходе от нитрометана к этиловому эфиру в том же направлении происходит изменение интенсивностей полос и в координированной воде. Однако в этом случае оно протекает значительно глубже. Если в спектре растворенной в эфире воды интенсивность полосы антисимметричного колебания больше интенсивности полосы симметричного колебания, то в спектре координированной воды наблюдается обратная картина (рис. 1, кривые *1*, *2*).

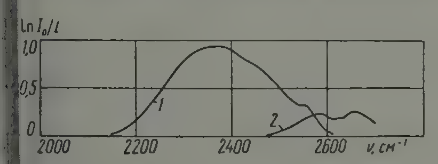



Рис. 2. Спектры поглощения растворов: 1 — $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2D_2O$; 2 — $D_2O$ в этиловом эфире. Эффективная толщина слоя воды одинакова

Наконец, следует указать, что полосы связанной воды, особенно в случае этилового эфира, значительно шире и интенсивнее полос свободно растворенной воды. Подобные эффекты уширения полос и увеличения их интенсивности обычно наблюдаются в системах с сильной водородной связью.

На рис. 4 прослежено изменение формы полос поглощения в области 3000—3880 $см^{-1}$ при добавлении воды к эфирному раствору $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в стехиометрическом отношении воды к соли 4 : 1, 6 : 1 и 8 : 1. Уже в растворе, где на молекулу соли приходится четыре молекулы воды, можно наблюдать появление полосы 3580 $см^{-1}$, отвечающей свободно растворенной воде. Дальнейшее добавление воды приводит к увеличению интенсивности этой полосы. Параллельно появляется и растет поглощение в области 3300—3500 $см^{-1}$ в промежутке между полосами воды, связанной

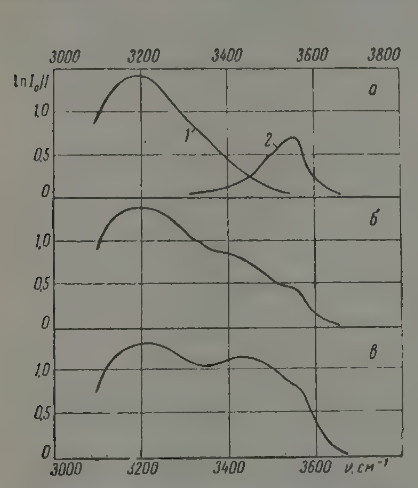



Рис. 3. Спектры поглощения растворов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2HDO$ в этиловом эфире, в которые добавляется HDO. Отношение $UO_2(NO_3)_2$ к HDO: *а* — 1 : 2; *б* — 1 : 4; *в* — 1 : 6. Концентрация $UO_2(NO_3)_2$ во всех случаях одинакова

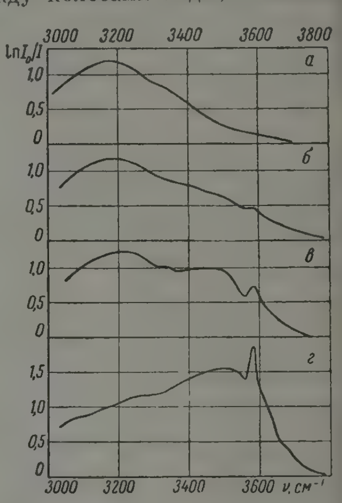



Рис. 4. Спектры поглощения растворов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в этиловом эфире, в которые добавляется вода. Отношение $UO_2(NO_3)_2$ к $H_2O$ : *а*—1:2; *б* — 1 : 4; *в* — 1 : 6; *г* — 1 : 8. Концентрация $UO_2(NO_3)_2$ во всех случаях одинакова

в дигидрате уранилнитрата и свободно растворенной [концентрация $UO_2(NO_3)_2$ в растворах, спектры которых изображены на рис. 4, везде одинакова]. Здесь следует отметить, что интенсивность полосы связанной воды у 3170 $см^{-1}$ при этом изменяется мало.

Разделение полос в спектре раствора, где на молекулу соли приходится шесть молекул воды, выявляет широкую полосу с максимумом у 3440 $см^{-1}$. Появление такой полосы, по-видимому, нужно трактовать как следствие существования в растворе молекул воды, находящихся в промежуточном состоянии между состоянием воды в $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, с одной стороны, и свободно растворенной — с другой. Иными словами, следует предположить, что добавляемая к раствору дигидрата уранилнитрата вода частично связывается с дигидратом уранилнитрата, но не занимает положения в координационной сфере урана, эквивалентные положению первых двух молекул воды (об этом можно судить на основании незначительного изменения интенсивности полосы 3170 $см^{-1}$), а располагается на более далеких расстояниях от центрального иона. Учитывая наличие связи между координированной водой и растворителем, можно думать, что часть добавляемой воды, вытесняя эфир из второго сольватного слоя, сама связывается с водой первого сольватного слоя более прочно, чем свободно растворенная вода с эфиром. Таким образом конкуренция между водой и эфиром за место в координационной сфере U(VI) существует, но она протекает в пределах второго сльватного слоя.

С целью более четкого выявления полосы, лежащей между полосами ıязанной и свободно растворенной воды, аналогичные опыты были про-ıдены с использованием полутяжелой воды. Как говорилось выше, кар-ına должна упроститься вследствие уменьшения числа полос воды в рас-ıатриваемой области валентных OH колебаний с двух ($\nu_1$ и $\nu_3$) до одной. ıз рис. 3, на котором помещены полученные спектры, видно, что по мере обавления HDO к эфирному рас-ıвору $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2HDO$ наряду с олосой, соответствующей свобод-ı растворенной воде, появляется ıвершенно отчетливая полоса, от-ıечающая воде, располагающейся ı втором сольватном слое.

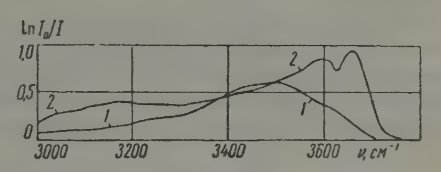



Рис. 5. Спектры поглощения растворов: *1* — $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и *2* — $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в нитрометане

На основе представлений о сло-ıстой структуре координационной ıферы урана (VI) в органических ıастворах уранилнитрата простое ıъяснение получает возрастание ıнтенсивности поглощения у 3200 $см^{-1}$ в спектре раствора гексагидрата ıранилнитрата в нитрометане по сравнению с поглощением дигидрата ıранилнитрата (рис. 5). Действительно, частичная замена молекул нитро-ıетана во втором сольватном слое на более протонакцепторную воду ıолжна привести к смещению полос воды, непосредственно координиро-ıанной к урану, в длинноволновую часть спектра, что и наблюдается ıа опыте.

То обстоятельство, что замена молекул эфира на молекулы воды во вто-ıом сольватном слое не оказывает значительного влияния на положение ıолос воды первого слоя, указывает на их сравнительно близкие протон-ıкцепторные свойства (рис. 3).

Кислотность координированной к уранилнитрату воды подтверждает ıозможность сопоставления механизма экстракции в простые эфиры, с од-ıой стороны, гидратов уранилнитрата, а с другой, — кислот и металлки-ıлотных комплексов, которое было проведено в [3]. Как известно, кислоты ı металлкислотные комплексы экстрагируются в органические раство-ıители основного типа в результате образования растворимых оксониевых ıединений [11]. При экстракции уранилнитрата в известной мере функ-ıию кислоты выполняет координированная вода.

Слоистое строение координационной сферы урана предполагает две ıункции гидратной воды в процессе экстракции и растворения уранил-ıитрата в простых эфирах. Вода первого сольватного слоя, образуя проч-ıые связи кислотно-основного характера с растворителем, является необ-ıодимой для перехода уранилнитрата в эфирный слой. Напротив, вода ıторого сольватного слоя препятствует растворению, конкурируя с моле-ıулами растворителя за место в координационной сфере урана в пределах ıторого сольватного слоя.

Авторы благодарны акад. А. Н. Теренину и проф. С. А. Щукареву за ıтальное обсуждение результатов работы. Работа была выполнена в ла-ıоратории проф. В. М. Чулановского, которому авторы выражают при-ıнательность за внимание.

## Выводы

1. Измерены спектры поглощения растворов дигидрата уранилнитрата ı этиловом эфире, ββ′-дихлордиэтиловом эфире, дипропилсульфиде, аце-ıонитриле и нитрометане, а также растворов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2D_2O$ и ıO₂(NO₃)₂ · 2HDO в этиловом эфире в области частот валентных ıH(OD) колебаний.

Полосы координированной к уранилнитрату воды смещены в длинно-ıолновую часть спектра и более интенсивны по сравнению с полосами сво-

бодно растворенной воды. Смещение возрастает по мере увеличения протонакцепторных свойств растворителя.

2. В спектре растворов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2HDO$, в которые добавляется вода или (HDO), дополнительно появляются полосы свободно растворенной воды и новые полосы, лежащие между полосами свободно растворенной воды и связанной воды в растворе дигидрата уранилнитрата.

3. Сделан вывод о поляризации воды в координационной сфере шестивалентного урана и об образовании связи кислотно-основного характера между гидратной водой и молекулами растворителя. При координации к дигидрату уранилнитрата дополнительного числа молекул воды последние связаны с ураном менее прочно, чем первые две.

Поступила
20.I.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. I. Katzin, J. C. Sullivan. J. Phys. and Colloid Chem., 55, 346, 1951.
2. E. Glueckauf, H. A. C. McKay, Nature, 165, 594, 1950.
3. В. М. Вдовенко, И. Г. Суглобова, Ж. неорган. химии, 3, 1403, 1958.
4. М. О. Буланин, Оптика и спектроскопия, 2, 557, 1957.
5. E. Greinacher, W. Luttke, R. Mekke, Z. Elektrochem., 59, 23,1955.
6. W. Gordy, S. C. Stenford, J. Chem. Soc., 9, 204, 1941.
7. В. М. Вдовенко, И. Г. Суглобова. Ж. неорган. химии, 3, 1573, 1958.
8. H. W. Crandall, J. Chem. Phys., 17, 602, 1949.
9. J. Sutton, Nature, 169, 235, 1952.
10. L. V. Coulter, K. S. Pitzer, W. M. Latimer, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2845, 1940.
11. Кузнецов, Успехи химии, 23, 654,11954.

---

## INFRARED ABSORPTION STUDY OF URANYL SALT SOLUTIONS IN ORGANIC SOLVENTS

### THE SPECTRA OF COORDINATION BOUND WATER IN HYDRATED URANYL NITRATE IN THE REGION OF VALENCE VIBRATION FREQUENCIES

***V. M. Vdovenko* and *D. N. Suglobov* *(Leningrad)***

Summary

With the purpose of studying the forms of existence of uranyl salts in organic solvents measurements were made of the infrared absorption spectra of solutions of hydrated uranyl nitrates (with various isotope modifications of water) in ethyl ether, β,β'-dichlorodiethyl ether, dipropyl sulphide, acetonitrile and nitromethane in the region of the OH (OD) valence vibrations. Based on the results obtained the conclusion has been drawn that the water in the coordination sphere of hexa-valent uranium is polarized and that acid-base types of linkages are formed between the hydrate water and the solvent molecules. When an additional number of water molecules is coordinated with the dihydrate of uranyl nitrate they are less firmly bound to uranium than the first two molecules. The acidity of the water coordinated with uranyl nitrate confirms the comparability of the mechanism of ether extraction for the hydrates of uranyl nitrate, on the one hand, and for acids and metal acid complexes on the other.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 1

# О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ И АДЕЛЬГИДОВ НА ПЛАТИНЕ

## III. О ФОРМЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

*Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин*

Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования, в ли-ратуре содержатся весьма противоречивые данные относительно формы ляризационных кривых окисления этилового спирта на платине. Так, пример, некоторыми авторами получены поляризационные кривые, ха-ктеризующиеся двумя максимумами в кислой среде и одним — в щелоч-ой [1], другими получены кривые с одним максимумом в кислой среде и вумя в щелочной [2]. Отмечены также случаи, когда поляризационные ивые окисления этилового спирта характеризуются одним максимумом к в щелочном, так и в кислом растворах.

Вскрытие причины такого несоответствия, а также выяснение условий, ри которых получаются кривые той или иной формы, представляет не-мненный интерес.

Полученный нами экспериментальный материал позволяет высказать настоящей статье некоторые соображения по данному вопросу.

### Экспериментальная часть

На рис. 1 и 2 приведены поляризационные кривые, полученные на боль-ом платинированном платиновом электроде в отсутствие перемешива-ия, а также на вращающемся платинированном диске *. Как видно из сунков, кривые имеют два максимума, один при потенциале 0,9 V, а вто-ой ** при 1,25 V, сопровождающиеся значительными спадами силы тока.

В литературе подобные спады связывают, как правило, с пассивацией ектрода кислородом [3] либо с тормозящим действием специфически сорбирующихся анионов [4].

Эти два положения объясняют некоторые экспериментальные данные, , по нашему мнению, они недостаточны в общем случае, и, особенно, гда поляризационная кривая имеет сложный характер. Так, например, ли процесс протекает в зоне потенциала, предшествующей выделению мо-кулярного кислорода (как это имеет место в наших опытах), то наличие вух максимумов на поляризационной кривой не может быть объяснено лько появлением адсорбированного кислорода, так как при данных по-нциалах платинированная платина не покрыта даже монослоем кисло-да [5].

Мы предполагаем, что два спада силы тока, наблюдающиеся на при-денных выше поляризационных кривых, вызваны различными причи-ми. Первый спад при потенциале 0,9 V вызван тормозящим действием омежуточного продукта — ацетальдегида, образующегося в процессе

---

* Большой электрод имел видимую поверхность в 20 $см^2$, а вращающийся диск — $см^2$.

** Значения потенциала везде даны по обратимому водородному электроду в том растворе.

электроокисления этилового спирта, а второй спад при потенциале 1,3 V обусловлен появлением на электроде адсорбированного кислорода. Доказательством этого предположения является целый ряд экспериментальных фактов.

Так, если в процессе электроокисления этилового спирта потенциал электрода поддерживать постоянным (например, при 0,6 V, когда нет адсорбированного кислорода), то сила тока непрерывно падает во времени, что может быть только следствием накопления на поверхности электрода промежуточного продукта, мало реакционноспособного при данном потенциале. Малая реакционная способность ацетальдегида, по сравнению со спиртом, следует из того, что максимальный ток для него в несколько раз меньше, и непосредственное прибавление ацетальдегида в систему,

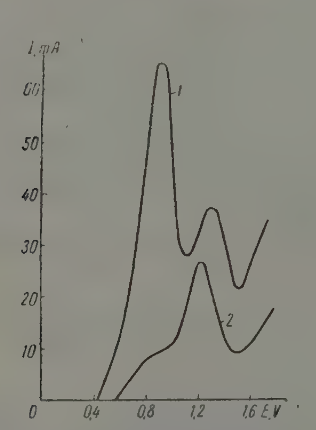



Рис. 1. Поляризационные кривые окисления в 1 $N$ $H_2SO_4$ в отсутствие перемешивания: *1* — $CH_3CH_2OH$; *2* — $CH_3CHO$

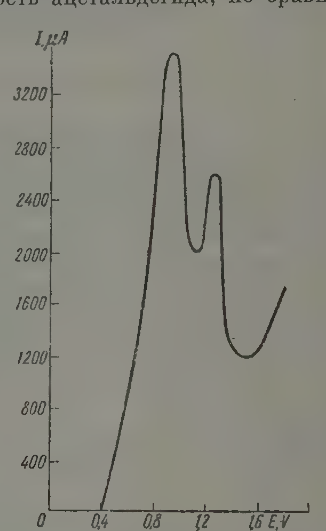



Рис. 2. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в 1 $N$ $H_2SO_4$ на вращающемся платинированном диске при концентрации спирта 1 *моль/л*

содержащую спирт, приводит к замедлению скорости электроокисления. В связи с этим нами были проведены следующие опыты.

К растворам одной и той же концентрации спирта добавлялись различные количества ацетальдегида, и каждый раз подбиралась такая сила тока, которая поддерживала постоянным потенциал электрода около его значения в точке первого максимума. Эта зависимость максимального тока от количества содержащегося в системе ацетальдегида отражена на рис. 3.

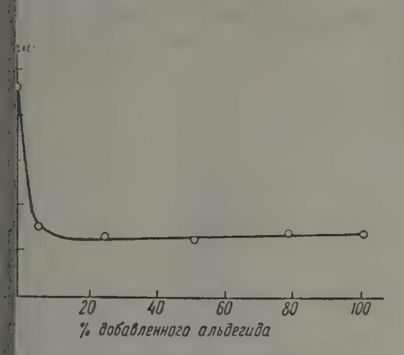
Как следует из рисунка, наличие в системе уже 5% ацетальдегида приводит к резкому снижению максимального тока.

Аналогичный эффект наблюдался и при окислении этилового спирта молекулярным кислородом в присутствии платиновой черни. В специальную ячейку, заполненную 1 $N$ $H_2SO_4$, вносилась навеска платиновой черни. После насыщения системы молекулярным кислородом вводился этиловый спирт, содержащий в качестве добавки ацетальдегид, и при интенсивном встряхивании системы (1000 качаний в минуту) определялось количество потребляемого кислорода. Полученная указанным образом зависимость скорости окисления спирта от количества содержащегося в системе ацетальдегида * отражена на рис. 4.

* Данные для каждой концентрации добавленного альдегида получены с новой навеской катализатора одного и того же образца.

Как видно из рассмотрения рисунка, и в данном случае уже 5% альдегида приводит к сильному снижению каталитической активности.

Существенным является также и то, что первый максимум может сместиться по оси потенциала либо в анодную, либо в катодную сторону. Это в значительной степени зависит от первоначальной концентрации спирта.




...с. 3. Кривая зависимости максимального тока электроокисления этилового спирта в $1N$ $H_2SO_4$ от количества ацетальдегида, содержащегося в системе

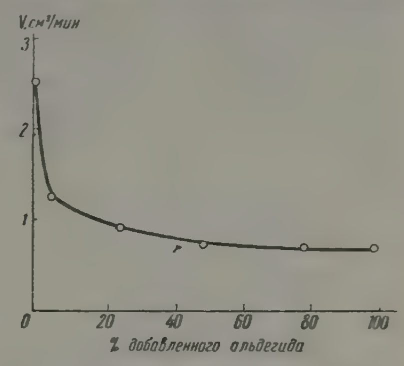



Рис. 4. Кривая зависимости скорости каталитического окисления этилового спирта в $1\ N$ $H_2SO_4$ от количества ацетальдегида, содержащегося в системе

Как уже указывалось [6], большая исходная концентрация спирта приводит к смещению максимума в анодную сторону.

На рис. 7 приведена поляризационная кривая, полученная на вращающемся дисковом электроде, когда концентрация спирта мала — $10^{-3}$ *моль/л*. В этом случае первый максимум наблюдается уже при потенциале 0,6 V.

Убедительным и наглядным доказательством того, что второй спад тока (при потенциале 1,3 V) вызван кислородом, служат опыты с электродом, предварительно отравленным ртутью. Если на таком электроде проводить электроокисление этилового спирта, то видимое почернение поверхности, связанное с окислением ртути, наблюдается при потенциале 1,3 V, т. е. в точности соответствует началу второго спада силы тока. Наконец, при отключении тока на второй нисходящей ветви поляризационной кривой потенциал электрода сохраняет значение, характерное для окисленной платины.

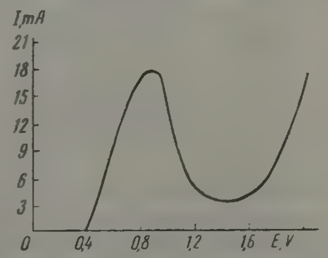



Рис. 5. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в $1\ N$ $H_2SO_4$ в отсутствие перемешивания на малоактивном электроде

Таким образом два спада силы тока, наблюдающиеся на поляризационной кривой окисления этилового спирта, вызваны как пассивацией электрода адсорбированным кислородом, так и тормозящим действием промежуточного продукта.

Наряду с кривыми, характеризующимися двумя максимумами, нами были получены также и поляризационные кривые с одним максимумом ...

Наличие на поляризационных кривых окисления этилового спирта одного или двух максимумов, по нашему мнению, является вполне закономерным явлением и отражает частные случаи сложного процесса электроокисления.

Опыт показывает, что форма поляризационной кривой окисления этилового спирта определяется промежуточным продуктом — ацетальдеги-

дом, скорость электроокисления которого зависит от состояния поверх-ности.

Если электроокисление ацетальдегида протекает на данной поверхно-сти с незначительной скоростью, то поляризационная кривая этиловог спирта, полученная на этом электроде, имеет один максимум, при потен-циале 0,9 V (рис. 5).

Если же электроокисление ацетальдегида протекает с заметной ско-ростью, но меньшей чем электроокисление спирта до ацетальдегида, то поляризационная кривая этилового спирта имеет два максимума: один при потенциале 0,9 V, а второй при 1,3 (рис. 1).

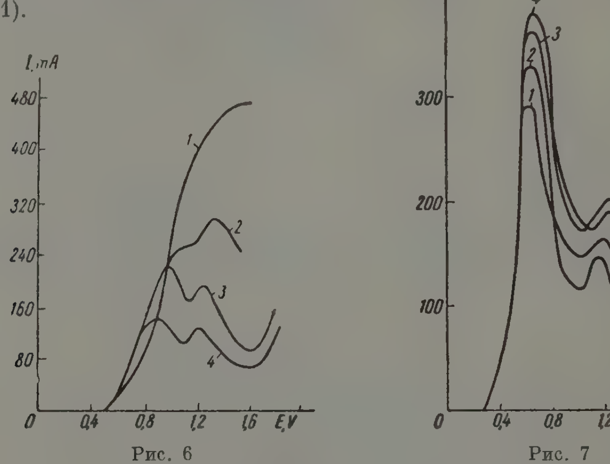



Рис. 6

Рис. 7

Рис. 6. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в 1 *N* $H_2SO_4$ в отсутствие перемешивания на предварительно активированном электроде

Рис. 7. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в 1 *N* $H_2SO_4$ на вращающемся платинированном диске при: *1* — 240 об/мин., *2* — 780 об/мин.; *3* — 3200 об/мин.; *4* — 5000 об/мин.

Наконец, если электроокисление ацетальдегида происходит со скоро-стью, не меньшей чем скорость электроокисления спирта, то в этом слу-чае максимум при потенциале 0,9 V отсутствует, и получающаяся поляри-зационная кривая характеризуется лишь одним максимумом при потен-циале 1,3 V. Такого типа поляризационную кривую можно реализоват путем предварительной активации электрода при интенсивной анодно и катодной обработке. Указанные кривые изображены на рис. 6.

Необходимо отметить, что последовательное снятие ряда пояризацион-ных кривых приводит к постепенному появлению двух максимумов (рис. 6 что указывает на временный характер активации.

Все эти факты мы объясняем на основе представлений об электронн-радикальном механизме электроокисления этилового спирта и ацетал-дегида.

Как уже отмечалось, электроокисление ацетальдегида протекает с уч-стием радикалов [OH].

Активация электрода снижает перенапряжение разряда молекул в-ды, в результате чего образование радикалов [OH] происходит с больш скоростью и при более близком к катодному потенциале. Увеличение ск-рости образования [OH] приводит к возрастанию скорости электроок-ления ацетальдегида. В этом случае электроокисление этилового спирт не тормозится промежуточным продуктом, и поляризационная крива

казывает лишь спад тока, вызванный адсорбированным кислородом ри потенциале 1,3 V).

На менее активном электроде скорость образования радикалов [OH], вместе с тем и скорость электроокисления ацетальдегида меньше. В этом учае начинает сказываться тормозящее действие промежуточного прокта, и поляризационная кривая окисления спирта может иметь два спа тока: один, вызванный альдегидом (при 0,9 V), другой — кислородом

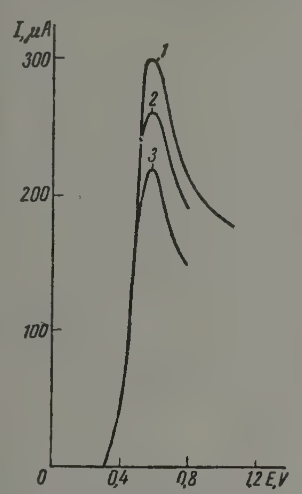



Рис. 8. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в 0,5 $N$ $H_2SO_4$ при последовательном увеличении числа оборотов. Концентрация спирта $5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*: *1* — 240 об/мин.; *2* — 780 об/мин.; *3* — 3200 об/мин.

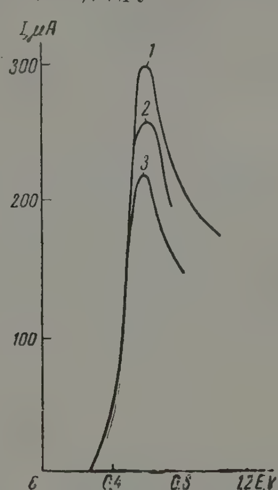



Рис. 9. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в 0,5 $N$ $H_2SO_4$ при последовательном уменьшении числа оборотов. Концентрация спирта $5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*: *1* — 3200 об/мин. ; *2* — 780 об/мин.; *3*—240 об/мин.

,3 V). На малоактивном электроде, на котором окисление ацетальдегида отекает с очень малой скоростью, будет наблюдаться лишь один максиум при 0,9 V.

Необходимо отметить, что спады тока, вызванные блокировкой поверхсти промежуточными продуктами, наблюдаются не всегда. Так, наприр, такие спады не будут наблюдаться при снятии полярограмм на каающем ртутном электроде, поскольку в данном случае происходит нерывное обновление поверхности.

Наиболее выгодными условиями для установления спадов, вызванных одуктами реакции, являются: малая реакционная способность промеуточного вещества по отношению к исходному, большая или во всяком учае достаточная его адсорбируемость, малый объем раствора и наличие льшого электрода, малая концентрация исходного вещества.

Опыты по влиянию перемешивания на скорость электроокисления илового спирта проводились нами на вращающемся платинированном диовом электроде в 1 $N$ $H_2SO_4$ при малых концентрациях спирта($10^{-3}$ *моль/л*) при вращении диска в пределах 100—5000 об/мин. Результаты изобраны на рис. 7. Как следует из рисунка, увеличение скорости вращения иводит лишь к незначительному возрастанию максимального тока.

Необходимо отметить, что в определенных условиях максимальный к (при вращении) может снижаться, однако это уменьшение не связано влиянием вращения. Так, если, не подвергая электрод предварительной истке, в том же растворе снимать подряд серию поляризационных кри-

вых, непрерывно увеличивая скорость вращения диска, то можно наблю дать снижение максимального тока, и на этом основании прийти к (непра вильному) выводу об отрицательном влиянии вращения на скорость про цесса (рис. 8). Однако если в аналогичных условиях проводить опыты при непрерывном уменьшении скорости вращения, то и в этом случае мак симальный ток падает (рис. 9). Следовательно, независимо от скорости вращения, максимальный ток при электроокислении этилового спирта может снижаться, по-видимому, вследствие пассивации электрода про межуточным продуктом.

Обобщая полученный опытный материал, мы приходим к заключению что при рассмотрении процесса электроокисления этилового спирта на платинированной платине в кислых растворах обычно приходится раз личать три зоны потенциала. Первая зона 0,5—1 V, вторая 1—1,6 V третья свыше 1,6 V. В зоне потенциала до 1 V происходит только превра щение этилового спирта в ацетальдегид. В зоне 1—1,6 V включается нова стадия — стадия окисления ацетальдегида в уксусную кислоту. Здес процесс лимитируется скоростью превращения альдегида, и перехо в эту зону, как правило, сопровождается спадом силы тока.

Начиная от потенциала 1,6—1,7 V, включается еще одна стадия, стади дальнейшего превращения уксусной кислоты.

Однако это обобщение не является строгим, так как границы указан ных областей могут значительно смещаться в зависимости от активност электрода.

## Выводы

1. Форма поляризационной кривой окисления этилового спирта на платинированной платине в серной кислоте определяется состояние поверхности электрода.

2. На активных электродах поляризационная кривая имеет лишь оди спад тока, связанный с появлением адсорбированного кислорода.

3. На малоактивных электродах поляризационная кривая окислени спирта имеет также один спад тока, вызванный тормозящим действие промежуточного продукта — ацетальдегида, и продуктами его полимери зации.

4. На электродах со средней активностью поляризационная крива имеет два спада тока, вызванные как промежуточным продуктом, так адсорбированным кислородом.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
26. I. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Marie, G. Lejeune, J. Chim. phys., 26, 237, 1929.
2. В. Н. Модестова, Диссертация, 1952.
3. К. Н. Розенталь и В. Н. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 116 1953.
4. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Докл. АН СССР, 100, 315, 1955.
5. А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, 26, 1952.
6. Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 31, 1957.

## MECHANISM OF THE ELECTROOXIDATION OF ALCOHOLS AND ALDEHYDES ON PLATINUM

### III. ON THE SHAPE OF THE POLARIZATION CURVES FOR THE OXIDATION OF ETHYL ALCOHOL

*G. A. Bogdanovskiĭ* and *A. I. Shlygin* (*Moscow*)

Summary

The shape of the polarization curves for the oxidation of ethyl alcohol on platini platinum in sulphur acid is determined by the condition of the electrode surface. In t case of active electrodes the polarizatir n curve exhibits only a single depression in curre associated with the appearance of adsorbed oxygen. A single depression is also exhibit by electrodes of low activity, caused by the inhibiting action of the intermediate, acet dehyde. In the case of moderate activity electrodes two current depressions are e hibited, caused both by the intermediate and by adsorbed oxygen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 1

# ОБ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

## IV. ЧИСЛА ПЕРЕНОСА И ВОПРОС О ИОННЫХ ТРОЙНИКАХ

*А. М. Сухотин*

Предположение об образовании ионных тройников в растворах было ысказано Фуоссом и Краусом [1] с целью объяснения появления миниумов на изотермах проводимости 1-1-валентных электролитов в растворилях с низкой диэлектрической проницаемостью. Однако это объяснение является единственным. Аномальную концентрационную зависимость ектропроводности можно объяснить быстрым уменьшением коэффиентов активности ионов, не прибегая к представлениям о ионных тройках [2—6].

Никаких иных экспериментальных или теоретических подтверждений ществования ионных тройников, кроме указанной теории аномальной ектропроводности, в литературе не приводится.

Нам кажется, что плодотворным методом изучения состава и строения ряженных ионных группировок могло бы быть измерение чисел переноса. ффективность этого метода при исследовании водных растворов хорошо звестна. Измерение чисел переноса в растворах с низкой диэлектричекой проницаемостью затрудняется ввиду неприменимости существующих етодик к системам с высоким удельным сопротивлением. Это исследоание посвящено разработке методики и измерению чисел переноса ионов екоторых щелочно-галоидных солей в бутиловом спирте и его смесях гексаном.

### Экспериментальная часть

Методика. Бутанол и гексан очищались перегонкой. Их плотость и вязкость при 25° были соответственно равны 0,8057; 0,6545 *г/см*³ 2,77; 0,320 *сп*. Соли NaJ и LiBr дважды перекристаллизовывались и ысушивались. Сушка бромистого лития производилась в токе сухого зота, содержавший бромистый водород. Все операции с солями произодились в сухой камере.

Определение чисел переноса производилось по изменению концентраии раствора в анодном пространстве электролизера при прохождении звестного количества электричества.

Схема измерительной ячейки изображена на рис. 1. Анодное проранство *1* отделено от основной массы раствора шлифом. Объем пространва *1*, составлявший в наших приборах 0,015—0,030 *мл*, точно определся калиброванием ртутью. Об изменении концентрации в анодном ространстве судили по изменению электрического сопротивления расора между электродами *2* и *3*, которые представляли тонкие плативые диски диаметром 1,2—1,5 *мм*, одной стороной непосредственно риваренные к стеклу. Один из них или оба одновременно служили аном при электролизе. В этом случае они покрывались серебром, о чем дет сказано ниже. Платиновый катод *4* находился в наружном растворе. ависимость электропроводности раствора от его концентрации предвательно необходимо измерить в ячейке обычного типа. Эти измерения трудно выполнить с большой точностью тем более, что нет необходисти определять значения удельных сопротивлений, достаточно найти

отношения сопротивлений, отвечающих определенным разбавлениям к со-
противлению исходного раствора. Ячейка погружалась в водяной термо-
стат, температура которого поддерживалась равной 25°С. Для пред-
отвращения испарения летучего компонента растворителя во время опыт
ввод электрода 3 герметизировался ртутным затвором 5, а шлиф 6 снаруж
заливался парафином. Шлиф, разделяющий анодное и катодное простран-
ства, устраняя практически полностью диффузию электролита, не затруд-
нял электролиза, так как сопротивление раствора в нем превышало со-
противление между электродами 2 и 3 всего примерно в 10 раз. Источни-
ком тока при электролизе служил стабилизированны
выпрямитель типа ВС-9, позволявший плавно регули-
ровать напряжение от 500 до 4000 V. Сила тока изме-
рялась при помощи микроамперметров М-194 и М-91
Когда сопротивление ячеек было не слишком велико
последовательно с ними включалось достаточно высоко
сопротивление, чем обеспечивалось постоянство тока
В других случаях ток регулировался вручную путе
изменения напряжения. Это не представляло затрудне-
ний, так как колебания тока были незначительны. Вре-
мя электролиза, близкое в наших случаях к 1000 сек
измерялось секундомером типа 1СО. Для измерени
сопротивлений до 100 $k\Omega$ применялся мост переменног
тока, работавший на частотах 1 и 10 *кгц*. В измери-
тельную диагональ моста включался усилитель, вы-
прямитель и стрелочный индикатор. Более высоки
сопротивления измерялись на постоянном токе при по-
мощи градуированного зеркального гальванометра тип
М 107/1, имевшего чувствительность $10^{-11}$А. Измери-
тельное напряжение подавалось от потенциометр
ППТВ.

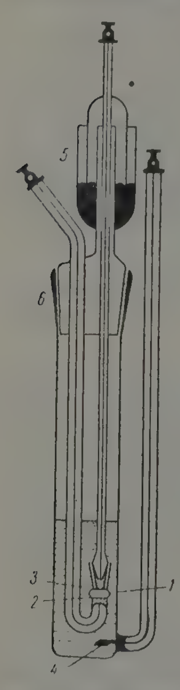



Рис. 1. Схема ячейки для измерения чисел переноса кондуктометрическим методом

Вначале для опробования методики было измерен
число переноса катиона в 0,1$N$ растворе KJ в вод
Оно оказалось равным 0,488 ± 0,013, что хорошо согла-
суется с наиболее надежным из известных значени
равным 0,4883 [7].

При изучении водных растворов и других систе
имеющих высокую проводимость, следует иметь в вид
что электроды 2 и 3 (рис. 1) должны иметь развиту
поверхность. В противном случае на результатах сильн
сказывается реактивное сопротивление, связанное
наличием электрического двойного слоя на электрода
В наших опытах электрод 3, служивший анодом, п
крывался пористым слоем серебра путем прокаливания нанесенно
на электрод влажной окиси серебра. Нижний электрод 2 платинир
вался.

При исследовании 0,1$N$ растворов NaJ и LiBr в смеси бутанола с гекс
ном анод приготавливался таким же образом, электрод 2 не платинир
вался. В случае растворов LiBr в бутаноле оказалось, что точность изм
рений повышается, когда анодом служит электрод 2.

Применение пористых серебряных электродов недопустимо при рабо
с очень разбавленными растворами (0,002 $N$ LiBr в смеси бутанола с ге
саном) из-за значительного влияния адсорбции на концентрацию ра
твора. В этом случае тонкий слой серебра (~20 μ) наносился гальвани
ски из железисто-синеродистого электролита [8]. Измерение сопротивл
ний проводилось на постоянном токе при напряжении, равном ~0,1
При этом очень сильно сказывается неучитываемая собственная э.д.
электродов 2 и 3. Для снижения ее необходимо серебрить оба электро
и перед опытом покрывать их поверхность тончайшим слоем соответ

ющего галогенида серебра путем анодной поляризации в изучаемом створе.

В случае 0,002 $N$ LiBr электролиз производился током в 1 μA при учении 0,1 $N$ растворов током в 40 μA.

Измерение сопротивлений водных растворов KJ производилось на стоте 10 *кгц*, остальных растворов — на частоте 1 *кгц*.

Попытка измерения описанным способом чисел переноса в 0,1 $N$ расторе NaJ в 40%-ной смеси бутанола с гексаном не увенчалась успехом. противление этого раствора в анодном пространстве непрерывно возстало как до, так и после электроза. Причиной этого, вероятно, была езвычайно сильная адсорбция NaJ серебряных электродах. Этого фекта не наблюдалось, когда оба ектрода были платиновые.

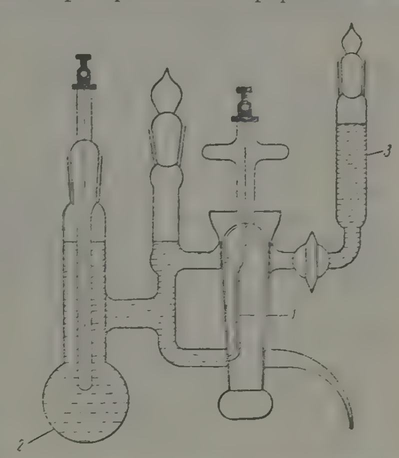


Рис. 2. Схема ячейки для определения чисел переноса при помощи радиоактивных изотопов

В связи с этим была разработана угая методика, предусматривающая мерение концентрации раствора в одном пространстве при помощи диоактивных изотопов. Схема ячей изображена на рис. 2. Анодным остранством являлась дужка, впаная во втулку крана. Анодом слуила платиновая проволока *1* диатром 0,14 *мм*, гальванически покрыя серебром. Объем анодного простнства был близок к 0,02 *мл*; он чно измерялся калибрированием тутью. Катод *2* изготавливался из атиновой проволоки. После оконния электролиза втулка крана порачивалась в правое положение, и раствор из анодного пространства рциями сливался на бумагу, служившую для определения активности. атем дужка промывалась растворителем, находившимся в сосуде *3*. ри изучении растворов в смеси бутанола с гексаном промывка произволась этиловым спиртом, так как бутанол очень вязок и плохо стекает стенок дужки. Первые порции промывной жидкости сливались на ту е бумажку, последующие — на другую, служившую для контроля олноты промывания.

Зная концентрацию и удельную активность исходного раствора и ктивность анолита после опыта, легко рассчитать изменение концентации в анодном пространстве. Как в этих, так и в ранее описанных опыах концентрация изменялась на 10—15%.

Очень важным вопросом является подбор смазки крана. Смазка долна быть нерастворима в применяемых органических растворителях и е должна растворять в себе электролит. Удовлетворительной оказалась онсистентная фторуглеродная смазка типа КС. Она очень густа, поэтому аносить ее следует тонким слоем на сухую нагретую поверхность рана.

Электрическая схема не отличалась от описанной выше. Измерение ктивности производилось при помощи цилиндрических счетчиков типа ІФ-1 обычным образом. Во время опыта ячейка находилась в воздушном ермостате, облицованном свинцом.

Этим методом были измерены числа переноса NaJ в бутаноле и смеси го с гексаном. Йодистый натрий содержал изотоп $J^{131}$. Найденное число ереноса катиона в бутаноле почти точно совпало со значением, полученым первым методом (см. таблицу).

## Обсуждение результатов

Полученные результаты приведены в таблице.

**Числа переноса катионов при 25 °C**

| Растворитель | Электролит | Число опытов | $n_+$ | Метод |
|---|---|---|---|---|
| Вода | 0,1 N KJ | 12 | 0,488±0,013 | Кондуктометрический |
| Бутанол | 0,1 N LiBr | 22 | 0,373±0,026 | То же |
| | 0,1 N NaJ | 15 | 0,445±0,020 | » » |
| | | 17 | 0,443±0,019 | Изотопный |
| 40 вес. % бутанола+60 вес. % гексана | 0,1 N LiBr | 13 | 0,461±0,014 | Кондуктометрический |
| | 0,002 N LiBr | 7 | 0,453±0,002 | То же |
| | 0,1 N NaJ | 11 | 0,558±0,019 | Изотопный |

Рассмотрим сначала растворы LiBr в 40%-ной смеси бутанола с гексаном. Диэлектрическая проницаемость этой смеси равна 4,77. На изотерме электропроводности системы имеется глубокий минимум (рис. 3) Концентрации, при которых измерены числа переноса, лежат по обе стороны минимума. При концентрации 0,002 N кривая электропроводности очень близка к прямой с наклоном — $^1/_2$, что говорит о применимости закона разбавления Оствальда в этой области концентраций и, следовательно, об отсутствии иных равновесий в растворе, кроме равновесия между ионами $Li^+$ и $Br^-$ и ионными парами.

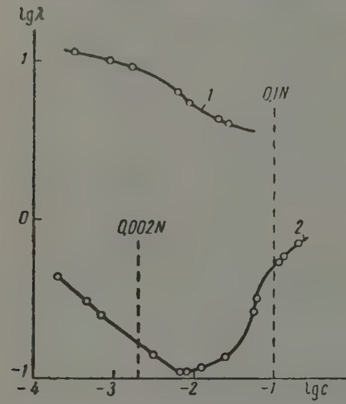



Рис. 3. Электропроводность растворов LiBr: *1* — в бутаноле и *2* — в 40%-ной смеси бутанола с гексаном

Если минимум на кривой λ — *c* вызван уменьшением ионных коэффициентов активности [3], то в 0,1 N растворе должны присутствовать такие же ионы, как в 0,002 N растворе. Ионные концентрации в обоих случаях весьма малы (порядка $10^{-4}$—$10^{-5}$ *г-ион/л*), что делает невероятным предположение о существенном изменении соотношения подвижностей катиона и аниона при переходе от 0,002 к 0,1 N раствору. С этой точки зрения числа переноса в обоих растворах должны быть очень близки.

Если же справедлива теория Фуосса и Крауса [1], то содержание простых ионов в 0,1 N растворе должно быть незначительным, по сравнению с концентрацией ионных тройников. В этом случае естественно ожидать различия чисел переноса, так как состав и строение ионов в обоих растворах должны быть различны. Кроме того, различна должна быть и зависимость убыли электролита в анодном пространстве от числа переноса. Если в случае 0,002 N раствора эта убыль в расчете на 1*F* численно равна $n_+$, то для 0,1 N раствора она должна равняться $(3n_+ - 1)$.

Другими словами, равенство чисел переноса в таких растворах, закономерное с точки зрения первого объяснения, может быть только чистой случайностью с точки зрения теории тройников.

Различие в наблюдаемых значениях $n_+$ (таблица) лежит в пределах ошибок опыта.

* Измерения электропроводности растворов LiBr в бутаноле и его смеси с гексаном произведены совместно с Е. М. Рыжковым. Результаты и техника измерений будут подробно описаны в статье, посвященной кондуктометрическому изучению этих систем.

Из этого единственного пока факта было бы преждевременно делать выводы. Однако повторение таких случаев для других систем говорило бы об отсутствии ионных тройников в растворах.

Представляет интерес также сравнение чисел переноса 0,1 N растворов LiBr и NaJ в смешанном растворителе и в чистом бутаноле.

Из данных таблицы следует, что для обеих солей имеет место значительное повышение числа переноса катиона при переходе от чистого бутанола к его смеси с гексаном. Причиной этого может быть некоторая десольватация катиона, вызванная уменьшением содержания спирта и приводящая к уменьшению эффективных размеров сольватного комплекса.

Проведению этого исследования, особенно при измерениях изотопным методом, во многом способствовала умелая и инициативная работа лаборанта Д. Н. Сабуровой, которой автор выражает искреннюю признательность.

## Выводы

1. Разработано два варианта методики определения чисел переноса в растворах с высоким удельным сопротивлением.
2. Измерены числа переноса растворов LiBr и NaJ в бутаноле и в 40%-ной смеси его с гексаном.
3. Близость чисел переноса катиона в 0,002 и 0,1 N LiBr согласуется с предположением об отсутствии ионных тройников в растворе.
4. Увеличение чисел переноса катионов $Li^+$ и $Na^+$ при переходе от бутанола к смешанному растворителю связано, вероятно, с частичной десольватацией катионов.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
24.I.19[illegible]

## ЛИТЕРАТУРА


R. M. Fuoss, Ch. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 2387, 1933.
А. М. Сухотин, Исследование по энергетике неводных растворов щелочногалоидных солей, Диссертация, Ленинград, 1952.
А. М. Сухотин, З. Н. Тимофеева, Ж. физ. химии, 33, [illegible], 1959.
А. М. Сухотин, Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, Госхимиздат, 1959.
А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 33, 2405, 1959.
Е. М. Рыжков и А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 33, [illegible], 1959.
L. G. Longsworth, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1185, 1935.
Семерюк, Ж. прикл. химии, 28, 1240, 1955.


---

## ION ASSOCIATION IN SOLUTIONS

### IV. THE TRANSFERENCE NUMBERS AND THE PROBLEM OF ION TRIPLETS

*A. M. Sukhotin (Leningrad)*

Summary

Two variants of a procedure for measuring transference numbers in solutions of high specific resistance have been developed, and the transference numbers of LiBr and NaI solutions in butanol and its 40% mixture with hexane have been determined. The close values for the cation transference numbers in 0.002 N and in 0.1 N LiBr are in agreement with the assumption as to the absence of triplets in the solution. The increase in value of the transference numbers for the $Li^+$ and $Na^+$ cations on passing from butanol to the mixed solvent is probably connected with the partial desolvation of the cations.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# РЕФРАКЦИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

*С. С. Бацанов*

В течение последних лет на кафедре кристаллографии и кристаллохимии МГУ разрабатывался новый рефрактометрический метод изучения водородной связи [1—6]. В настоящей статье излагаются результаты, полученные в этом направлении.

Рефракция водородных связей в аммониевых солях. Методика определения рефракции водородных связей в аммониевых солях основана на сравнении разницы молярных рефракций аналогичных аммониевых и калиевых солей $\Delta R = R_{NH_4X} - R_{KX}$ для случаев наличия (или предположения) и отсутствия водородных связей.

Таблица 1

**Разница ионных рефракций**

| Соединение | $R_\infty$ | $\Delta R_{NH_4}$ |
|---|---|---|
| $NH_4BF_4$ | 11,71 | 1,68 |
| $KBF_4$ | 10,03 | |
| $NH_4J$ | 20,58 | 1,68 |
| KJ | 18,90 | |
| $NH_4Cl$ | 12,21 | 1,67 |
| KCl | 10,54 | |
| $(NH_4)_3AlF_6$ | 25,66 | 1,59 |
| $K_3AlF_6$ | 20,90 | |
| $NH_4Br$ | 15,08 | 1,53 |
| KBr | 13,55 | |
| $(NH_4)_2MnF_5$ | 22,47 | 1,52 |
| $K_2MnF_5$ | 19,42 | |
| $(NH_4)_3FeF_6$ | 28,67 | 1,37 |
| $K_3FeF_6$ | 24,55 | |

В табл. 1 сопоставлены молярные рефракции солей, не имеющих водородных связей; данные взяты из работ [1—6].

Из таблицы видно, что разницы молярных рефракций более или менее постоянны, ибо они обусловлены лишь различием * ионных рефракций аммония и калия и равны в среднем 1,58 *см*³.

В табл. 2 выписаны молярные рефракции калиевых и аммониевых фторсодержащих солей, причем у последних имеются водородные связи типа N — H...F. Сравнением экспериментальной разницы $\Delta R = R_{NH_4X} - R_{KX}$ со стандартным значением $\Delta R = 1{,}58$ *см*³ можно определить экзальтации рефракции $ER$, обусловленную образованием ионом $NH_4^+$ водородных связей. Деление $ER$ на четыре дает рефракцию одной водородной связи N—H...F.

Экспериментальные значения рефракций взяты из экспериментальной части этой работы или из работ [1—6]. В том случае, когда значения рефракций изменены, даны соответствующие пояснения. Аналогично будут составлены и следующие таблицы.

Анализируя данные этой таблицы, можно сделать вывод, что рефракция водородной связи зависит от двух факторов. Во-первых, от валентности: в соединении двухвалентного марганца рефракция H-связи равн 0,12 *см*³, а в соединении трехвалентного марганца — нулю (табл. 1). Во-вторых, от координации: во фтористом аммонии каждый атом фтора о-разует четыре связи по тетраэдру, а во фториде кремния на каждый ат фтора приходится, грубо говоря, по одному атому водорода. Естественн что рефракция связи будет больше, когда атом фтора соединен не с четыр

* В этих соединениях имеются, возможно, слабые водородные связи, но их обнаружение лежит за пределами чувствительности настоящего металла.

Таблица 2

**Рефракция водородной связи N—H···F**

| Соединение | $R_{\infty}$ | $\Delta R_{NH_4^+}$ | $ER_{\infty}$ | $R_{NH..F}$ |
|---|---|---|---|---|
| $(NH_4)_2SiF_6$ | 23,71 | 2,23 | 0,65 | 0,16 |
| $K_2SiF_6$ | 19,25 | | | |
| $NH_4F$ | 7,11 | 2,10 | 0,52 | 0,13 |
| KF | 5,01* | | | |
| $NH_4MnF_3$ | 13,62 | 2,08 | 0,50 | 0,12 |
| $KMnF_3$ | 11,54 | | | |
| $NH_4HF_2$ | 8,93 | 1,86 | 0,28 | 0,07 |
| $KHF_2$ | 7,07 | | | |

* Пересчитано по уточненному значению плотности, определенной недавно в работе [7].

я атомами водорода, а с меньшим числом, поскольку при односторон-ей деформации электронные оболочки атомов искажаются сильнее, чем ри всесторонней поляризации. Этот фактор действует настолько сильно, то компенсирует (см. $NH_4MnF_3$ и $NH_4F$) или даже перекрывает [см. $NH_4)_2SiF_6$ и $NH_4F$] влияние центрального атома комплекса. Таким обра-ом, несмотря на то что атом фтора в кремнефториде аммония находится поле $Si^{4+}$, и, следовательно, его отрицательный заряд частично ней-рализован, а $NH_4F$ является чисто ионным соединением, рефракция I-связи в первом случае больше.

Проделанное сопоставление показывает, что рефракция водородной вязи N — H...F растет вместе с увеличением полярности атомов фтора уменьшением координационного числа фтора по водороду. Поскольку ти же факторы сопровождают увеличение силы водородной связи, можно делать вывод, что рефракция и энергия водородной связи являются сим-батными величинами.

В этой связи представляет интерес прямое сравнение результатов рент-геноструктурного и рефрактометрического изучения $NH_4F$ и $NH_4HF_2$: длина связи N — H...F в $NH_4F$ равна 2,68 Å [8], рефракция 0,13 *см*³; вязь N—H...F в $NH_4HF_2$ имеет длину 2,80 Å [8], рефракцию 0,07 *см*³. Следовательно, и в данном случае мы имеем увеличение рефракции водо-родной связи вместе с увеличением ее силы.

Итак, рефрактометрический метод позволяет не только обнаруживать вязи N—H...F, но и оценивать их энергии.

В табл. 3 сопоставлены молекулярные рефракции аналогичных аммоние-ых и калиевых кислородсодержащих солей и вычислены экзальтации рефракций, обусловленные образованием водородных связей.

Соединения в табл. 3 выписаны в порядке возрастания силы поля цент-рального атома комплексов $[ЭO_n]^{m-}$, как можно представить на основании периодического закона. Из таблицы видно, что экзальтация рефракции, обусловленная образованием водородных связей типа N—H...O, изменяет-я в пределах от 0,19 до 0,55 *см*³ в расчете на один ион аммония, законо-мерно снижаясь по мере увеличения поляризующего действия централь-ного атома кислородсодержащего аниона. Последнее обстоятельство обус-ловлено уменьшением полярности связи Э—O и, следовательно, эффектив-ного заряда на атоме кислорода.

Отмеченную зависимость количественно можно выразить в терминах концепции электроотрицательностей. Именно, чем больше электроотри-цательность центрального атома, тем более ковалентна связь в комплексе.

В табл. 4 сопоставлены значения электроотрицательностей элементов с рефракциями водородных связей в солях с соответствующим центральным атомом.

Зависимость, как следует из табл. 4, совершенно монотонная. По-
скольку сила водородной связи также пропорциональна полярности со-
ответствующих атомов, очевидно, что изменение рефракций водородны
связей происходит симбатно изменениям их энергий.

Таблица 3

**Рефракция водородной связи N—H...O**

| Соединение | $R_\infty$ | $\Delta R_{NH_4^+}$ | $ER_\infty$ |
|---|---|---|---|
| $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | 28,22 | 2,13 | 0,55 |
| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | 23,97 | | |
| $NH_4H_2AsO_4$ | 21,47 | 2,10 | 0,52 |
| $KH_2AsO_4$ | 19,37 | | |
| $(NH_4)_3Co(NO_2)_6$ | 74,57 | 2,07 | 0,49 |
| $K_3Co(NO_2)_6$ | 68,35 | | |
| $NH_4H_2PO_4$ | 18,66 | 2,04 | 0,46 |
| $KH_2PO_4$ | 16,62 | | |
| $(NH_4)_2Cr_2O_7$ | 46,59 | 2,03 | 0,45 |
| $K_2Cr_2O_7$ | 42,53 | | |
| $(NH_4)_2HPO_4$ | 23,54 | 2,02 | 0,44 |
| $K_2HPO_4$ | 19,50* | | |
| $(NH_4)_2SeO_4$ | 26,06 | 1,99 | 0,41 |
| $K_2SeO_4$ | 22,08 | | |
| $NH_4HCO_3$ | 14,62 | 1,85 | 0,27 |
| $KHCO_3$ | 12,77 | | |
| $(NH_4)_2SO_4$ | 22,42 | 1,85 | 0,27 |
| $K_2SO_4$ | 18,73 | | |
| $NH_4NO_2$ | 12,68 | 1,81 | 0,23 |
| $KNO_2$ | 10,87 | | |
| $NH_4VO_3$ | 21,75 | 1,79 | 0,21 |
| $KVO_3$ | 19,96 | | |
| $NH_4NO_3$ | 14,16 | 1,78 | 0,20 |
| $KNO_3$ | 12,38 | | |
| $NH_4ClO_4$ | 16,92 | 1,77 | 0,19 |
| $KClO_4$ | 15,15 | | |

* Пересчитано на основе $n_p^\infty = 1,471$, полученного при уточнении экстраполяции.

Следует еще указать на различие рефракций одних и тех же видов во-
дородной связи, именно в $NH_4NO_2$ и $(NH_4)_3Co(NO_2)_6$. В первом случа
рефракция водородной связи более чем вдвое меньше рефракции такой ж
связи в гексанитрите аммония. Различие рефракций обусловлено здес
как и в случае связей N—H...F, различием в числе атомов водорода, с ко-
торыми образует связь кислород. В нитрите аммония на каждый атом ки
лорода приходится два атома, а в гексанитрите — только один атом во-
дорода.

В табл. 5 приведены рефракции азотсодержащих аммониевых и кали
вых солей. При вычислении рефракций отдельных связей N—H...N при
нималось во внимание, что атом азота может образовать только четыр

и (по тетраэдру), и если он соединен уже с несколькими атомами, число водородных связей представляет собой остаток от четырех. робности расчета см. в [4].

Сравнение данных табл. 5 с предыдущими значениями рефракций водных связей показывает, что в данном случае мы имеем существенное ышение рефракций водородных ей. Для роданистого аммония обстоятельство может быть увяр с особым строением SCN-ппы, которая по данным структного анализа [9] представляется иде $S^+=C=N^-$. Дополнительный ицательный заряд на атоме азота ышает энергию и рефракцию водной связи.

Таблица 4

**Зависимость рефракции Н-связи от электроотрицательностей**

| Элемент | Электроотрицательность | $R_{H...O}$ |
|---|---|---|
| As | 2,0 | 0,13 |
| P | 2,1 | 0,12 |
| Se | 2,4 | 0,10 |
| S | 2,5 | 0,07 |
| C | 2,5 | 0,07 |
| N | 3,0 | 0,05 |
| Cl | 3,0 | 0,05 |

Исходя из этого параллелизма и было сделано предположение что и циано-группа в комплексах еза имеет аналогичное строение: $=N^-$, поскольку рефракция связи N—H...N в аммонийном аналоге той кровяной соли аномально высока. Повышение положительного яда атома железа снижает, как видно из табл. 5, рефракцию водород связи. Таким образом и в случае связей N—H...N рефрактометрия воляет делать не только качественные, но и в какой-то мере коливенные заключения о характере водородных связей.

Таблица 5

**Рефракция водородной связи N—H...N**

| Соединение | $R_\infty$ | $\Delta R_\infty$ | $ER_\infty$ | $R_{NH...N}$ |
|---|---|---|---|---|
| $(NH_4)_4Fe(CN)_6\cdot1,5H_2O$ | 71,08 | 2,24 | 0,66 | 0,25 |
| $K_4Fe(CN)_6$ | 59,27 | | | |
| $NH_4SCN$ | 19,77 | 1,97 | 0,39 | 0,19 |
| $KSCN$ | 17,80 | | | |
| $NH_4N_3$ | 14,66 | 2,14 | 0,56 | 0,14 |
| $KN_3$ | 12,52 | | | |
| $(NH_4)_3Fe(CN)_6$ | 61,25 | 1,98 | 0,40 | 0,10 |
| $K_3Fe(CN)_6$ | 55,30 | | | |

Рефракция водородной связи в кристаллодратах. Вопрос о рефракции водородной связи O—H...X решается внением собственного значения рефракции воды с величиной рефрак кристаллизационной воды, входящей в состав таких солей, где имеютили могут быть водородные связи.

В табл. 6 выписаны рефракции кристаллизационной воды по данным кристаллогидратов, у которых отсутствуют водородные связи.

Данные таблицы показывают, что собственное значение рефракции сталлизационной воды равно в среднем 3,43 ± 0,05 *см³*.

Это значение сопоставлено в табл. 7 с величинами рефракций воды. а и различных кристаллогидратов. Рефракции отдельных связей H...O рассчитаны, как и в прежних случаях, делением всей экзальта на число атомов водорода.

Рассматривая данные, сведенные в эту таблицу, можно сделать нелько важных выводов. Во-первых, бросается в глаза резкое различие ефракциях водородных связей O—H...O и O—H...F от O—H...N. оследнем случае рефракция превышает почти вдвое рефракцию водо-

родной связи льда, который может считаться своего рода эталоном. Это обстоятельство подтверждает высказанное ранее положение об избыточном заряде на циано-группе в желтой кровяной соли.

Сравнение рефракций водородных связей в фосфатах калия и натрия показывает, что при замене во внешней сфере комплексного иона, менее электроотрицательного, на более электроотрицательный атом происходит увеличение рефракции связи. Если учесть, что при такой замене не возрастает ионность связи в комплексе $[PO_4]$, можно сделать заключение о симбатности изменений энергии и рефракции водородных связей при изменении полярности атомов.

Таблица 6

**Рефракция кристаллизационной воды**

| Соединение | $R_\infty$ | $R_{H_2O}$ |
|---|---|---|
| $NaBr \cdot H_2O$<br>$NaBr$ | 18,14<br>11,20 | 3,47 |
| $LiOH \cdot H_2O$<br>$LiOH$ | 7,70<br>4,23 | 3,47 |
| $BaCl_2 \cdot 2H_2O$<br>$BaCl_2$ | 26,99<br>20,14 | 3,43 |
| $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3H_2O$<br>$[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4$ | 91,79<br>81,60 | 3,40 |
| $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]H_2O$<br>$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$ | 52,72<br>49,36 | 3,36 |

Сравнение данных табл. 7 с данными табл. 2, 3 и 5 показывает также, что рефракции аналогичных связей O—H...X и N — H...X одинаковы. Электроотрицательности азота и кислорода различны — 3,0 и 3,5 соответственно,— но при образовании иона $NH_4^+$ происходит возрастание электроотрицательности азота на 0,4 из-за увеличения положительного заряда [11]. Таким образом тождественность рефракций водородных связей, образуемых кристаллизационной водой и ионом аммония, соответствует одинаковому характеру атомов водорода в этих радикалах и лишний раз указывает на правомочность использования рефрактометрии для количественного изучения водородной связи в неорганических соединениях.

Рефракции водородной связи в основаниях, кислотах, кислых и основных солях. Метод определения также основан на свойстве аддитивности молекулярных рефракций.

Рассматривая процесс взаимодействия иона кислорода с молекулой воды, видно, что рефракции правой и левой частей уравнения

Таблица 7

**Рефракция H-связи в кристаллогидратах**

| Соединение | $R\infty$ | $R_{H_2O}$ | $ER\infty$ | $R_{OH...X}$ | H-связь |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$<br>$K_4Fe(CN)_6$ | 70,94<br>59,27 | 3,89 | 0,46 | 0,23 | OH...N |
| $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$<br>$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ | 60,50[10]<br>41,86[10] | 3,73 | 0,30 | 0,15 | |
| Лед | | 3,68 | 0,25 | 0,13 | |
| $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$<br>$K_2HPO_4$ | 30,45<br>19,43 | 3,67 | 0,24 | 0,12 | OH...O |
| Вода | | 3,66 | 0,23 | 0,12 | |
| $SrCl_2 \cdot 6H_2O$<br>$SrCl_2$ | 39,48<br>17,72 | 3,63 | 0,20 | 0,10 | |
| $CaSO_4 \cdot 2H_2O$<br>$CaSO_4$ | 22,41<br>15,27 | 3,57 | 0,14 | 0,07 | OH...F |
| $KF \cdot 2H_2O$<br>$KF$ | 12,07<br>5,01 | 3,53 | 0,10 | 0,05 | |

не одинаковы:

$$O'' + H_2O = 2OH'$$

$$6{,}63 + 3{,}43 \neq 2 \times 4{,}61.$$

Именно, при образовании иона гидроксила имеет место уменьшение рефракции на 0,84 *см*³. При взаимодействии ковалентно-связанных атомов получается другой результат:

$$O + H_2O = 2OH$$

$$1{,}49 + 3{,}43 \neq 2 \times 2{,}49,$$

т. е. имеет место увеличение рефракции на 0,06 *см*³. Поскольку изученные нами гидроокиси обладают промежуточными по характеру связями (в среднем около 80% ионности), то и поправка должна лежать между этими крайними значениями. Из кривых, приведенных в [12], находим, что она равняется 0,30 *см*³.

Идея определения рефракций водородных связей в гидроокисях, таким образом, состоит в сравнении вычисленной рефракции (рефракция окисла + рефракция воды — 0,3 *см*³) с экспериментально определенной. Тождество расчетов с опытом будет указывать на отсутствие водородных связей, превышение опытной величины дает указание на наличие водородных связей.

В табл. 8 суммированы результаты подобных расчетов.

Таблица 8

**Рефракции водородных связей в кристаллических гидроокисях**

| Окислы | $R_{окисла}$ | Гидроокиси | $R^{опыт}_{гидроок.}$ | $R^{выч}_{гидроок.}$ | $R_{O-H...O}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | 10,47 | $AlOOH$ | 7,08 | 6,78 | 0,30 |
| $BeO$ | 3,10 | $Be(OH)_2$ | 6,63 | 6,19 | 0,22 |
| $ZnO$ | 6,88 | $Zn(OH)_2$ | 10,40 | 9,97 | 0,22 |
| $B_2O_3$ | 10,18 | $B(OH)_3$ | 10,26 | 9,72 | 0,18 |
| $Fe_2O_3$ | 19,82 | $FeOOH$ | 11,62 | 11,48 | 0,16 |
| $Al_2O_3$ | 10,47 | $Al(OH)_3$ | 10,16 | 9,87 | 0,10 |
| $Li_2O$ | 5,20 | $LiOH$ | 4,23 | 4,14 | 0,09 |
| $MgO$ | 4,43 | $Mg(OH)_2$ | 7,67 | 7,52 | 0,07 |
| $CaO$ | 7,19 | $Ca(OH)_2$ | 10,28 | 10,28 | 0 |

Для проверки надежности результатов рефрактометрического изучения водородных связей в гидроокисях сопоставим их с данными спектроскопических и рентгеноструктурных исследований. В последних случаях водородные связи считаются тем сильнее, чем дальше смещена в инфракрасную область характеристическая полоса OH-группы и чем меньше ее радиус. В табл. 9 приведены соответствующие данные [13, 14].

Сравнивая данные табл. 8 и 9, можно видеть, что рефракции водородных связей растут в общем в том же порядке, в каком увеличиваются энергии этих связей, как об этом можно судить по результатам спектро- и рентгенографических исследований. Исключением, до некоторой степени, являются гидроокиси бериллия и цинка, но если учесть, что в отношении их расходятся также спектральные и рентгеновские данные, можно сделать общий вывод о правомочности применения рефрактометрии для обнаружения и оценки силы водородных связей в кристаллических гидроокисях.

Точно таким же, в принципе, приемом, как в случае гидроокисей, можно рассчитать рефракции анионов кислых солей и, сравнив с ними экспериментальные значения, определить величины рефракций водородных связей. Расчет ведется по схемам: $ЭO_n + O'' = ЭO''_{n+1}$ и $ЭO_n + OH' = HЭO'_{n+1}$. Используя значения рефракций ионов кислорода, гидрокси-

ла, нейтральных окислов и карбонат- и бикарбонат-ионов можно определить рефракции связей OH ... O; подробности расчетов см. в [6].

Сложность расчетов при определении рефракций водородных связей в кислых солях вызвала необходимость проверки значений рефракций связей другим независимым методом. В качестве такового мы избрали расчеты на основе изменения рефракции иона при присоединении к нему протона.

Таблица 9

**Результаты спектральных и рентгеновских исследований гидроокисей**

| Соединение | γ, μ | $r_{OH}$, Å |
|---|---|---|
| $Ca(OH)_2$ | 2,71 | 1,63 |
| $Mg(OH)_2$ | 2,78 | 1,61 |
| LiOH | 2,80 | 1,50 |
| $Be(OH)_2$ | 3,00 | 1,43 |
| $Al(OH)_3$ | 3,02 | 1,39 |
| FeOOH | 3,20 | 1,35 |
| $B(OH)_3$ | 3,23 | 1,35 |
| $Zn(OH)_2$ | 3,24 | 1,41 |
| AlOOH | 3,43 | 1,33 |

В работах Фаянса (например, [15]) указывалось, что присоединение протона к анионам любого размера вызывает уменьшение поляризуемости на одну и ту же относительную величину. В табл. 10 дается иллюстрация этого положения по данным для ионов в кристаллах.

Среднее относительное уменьшение 21,3%.

Если определить рефракции атомов кислорода в анионах кислородсодержащих кислот, можно вычислить теоретическое значение соответствующих кислых ионов и кислот и затем сравнить их с опытными величинами. Соответствующие расчеты нами были проделаны [6], и их результаты, усредненные вместе с вычислениями по приведенным выше схемам, даются в табл. 11. Предварительно определим рефракцию водородной связи в бифториде калия, которая отсутствует в наших работах.

Таблица 10

**Протонное сжатие**

| Ионы | Cl′ | Br′ | J′ |
|---|---|---|---|
| $R_X^{\infty}$ | 8,30 | 11,31 | 16,66 |
| $R_{HX}^{\infty}$ | 6,51 | 8,87 | 13,21 |
| $\Delta R : R_X$, % | 21,6 | 21,6 | 20,7 |

Ион фтора из-за своей маленькой величины не деформируется под действием иона калия. Обратным влиянием иона $HF_2'$ также можно пренебречь, так как заряд на каждом атоме фтора вдвое меньше обычного и существенным образом разрыхлить электронную оболочку катиона он не может. Поэтому для вычислений мы можем воспользоваться стандартным значением ионной рефракции фтора 2,40 *см*³ [12]. Вычислим теоретическое значение рефракции иона $HF_2'$, учитывая, что протон влияет на оба атома фтора. Уменьшение рефракции (21,3% от 4,80) составляет 1,02 *см*³, отсюда рефракция бифторид-иона 3,78 *см*³. Опытное значение (см. табл. 2) равно

Таблица 11

**Рефракции водородных связей в кислотах и солях**

| Кислоты | $R_{XH...X}$ | Кислые соли | $R_{XH...X}$ | Аммониевые соли | $R_{NH...X}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $KHF_2$ | 1,05 | $NH_4HF_2$ | 0,07 |
| $HNO_3$ | 0,58 | — | | $NH_4NO_3$ | 0,05 |
| $H_2SO_4$ | 0,65 | $KHSO_4$ | 0,33 | $(NH_4)_2SO_4$ | 0,07 |
| | | $KHCO_3$ | 0,41 | $NH_4HCO_3$ | 0,07 |
| | | $K_2HPO_4$ | 0,56 | $(NH_4)_2HPO_4$ | 0,11 |
| | | $KH_2PO_4$ | 0,62 | $NH_4H_2PO_4$ | 0,12 |
| $H_3PO_4$ | 0,71 | | | | |
| $H_3Fe(CN)_6$ | 1,08 | | | $(NH_4)_3Fe(CN)_6$ | 0,10 |
| $H_4Fe(CN)_6$ | 2,02 | | | $(NH_4)_4Fe(CN)_6 \cdot 1,5\ H_2O$ | 0,25 |

)7 — 2,24 = 4,83 *см*³, что на 1,05 *см*³ превышает теоретически рассчи-
нную величину. Последнее значение и является рефракцией водород-
й связи в бифториде калия. Следует еще заметить, что рефракции водо-
дных связей в азотной и серной кислотах были нами дополнительно
ределены «органическим» методом [16,6] и также приняты во внима-
е при усреднении величин рефракций водородных связей.

В табл. 11 сопоставлены рефракции одинаковых видов водородных свя-
й в кислотах, кислых и средних солях.

Из таблицы видно, что кислоты имеют рефракции водородных связей
иблизительно в десять раз больше, чем соответствующие аммониевые
ли, а кислые соли приблизительно в 5—6 раз больше. Эта закономер-
сть связана с тем, что накопление во внешней сфере комплексов высоко-
ектроотрицательных атомов водорода резко увеличивает полярность
омов во внутренней сфере, что вызывает увеличение энергии и соответ-
венно рефракции водородных связей. Следует отметить, что рефракция
дородных связей в железосинеродистых кислотах равна или даже пере-
ывает самую сильную из известных в неорганической химии водород-
х связей — в бифториде калия. Это обстоятельство снова подтверждает
сказанное нами предположение о строении циано-группы.

Рефракции водородной связи в водных растворах.
фракцию связи N — H ... O в растворах можно определить путем
авнения ионных рефракций $NH_4^+$ для кристаллического и растворен-
ого в воде состояния. Обычно катионы в кристаллическом состоянии
меют рефракцию, равную или большую, чем в растворах (уменьшение
фракции обусловлено изменением рефракции молекул воды, см. [17]).
сключение составляет ион аммония, который в воде имеет бóльшую
ектронную поляризуемость, чем в кристалле: 4,26 [18] и 3,82 (1,58 +
2,24, см. табл. 1 и [18]). Повышение рефракции вызвано образованием
дородных связей N — H ... O. Экзальтация рефракции (0,44 *см*³) соот-
етствует четырем связям, отсюда $R_{NH\ldots O} = 0{,}11$ *см*³. Как и в случае
ристаллических веществ, рефракции водородной связи молекул воды
ионов аммония с одними и теми же атомами практически совпадают
),13 (см. табл. 7) и 0,11 *см*³ соответственно).

В работе Фаянса [15] отмечается, что рефракция ионов F′ и OH′
отличие от других ионов) при переходе от газообразного в раство-
енное состояние увеличивается: $R^{F}_{газ} = 2{,}40$ и $R^{F}_{раств.} = 2{,}54$ *см*³;
$^{OH'}_{газ} = 4{,}61$ и $R^{OH'}_{раств} = 4{,}90$ *см*³. Поскольку ионы фтора и гидроксила
анимают в структуре воды место молекул $H_2O$, которые дают связи
о тетраэдру — две связи дают атомы водорода данной молекулы и две
вязи с кислородом этой молекулы дают соседние молекулы воды — ясно,
то завышение рефракции в случае иона фтора обусловлено двумя свя-
ями OH ... F и на рефракцию одной такой связи приходится 0,07 *см*³,
то хорошо согласуется с данными табл. 7 по $KF \cdot 2H_2O$, а в случае
она гидроксила экзальтация рефракции вызвана образованием связи
H ... O атома водорода из OH с кислородом соседней молекулы воды,
также двух связей молекул воды с кислородом OH-иона и, следователь-
, $R_{OH\ldots O} = 0{,}10$ *см*³, что также хорошо соответствует данным табл. 8.

Приведенные выше факты и сопоставления говорят о том, что рефракто-
етрический метод позволяет количественно изучать водородные связи
неорганических соединениях, и в этом отношении он ничем не хуже
пектроскопического или рентгеноструктурного методов исследования
одородной связи, но имеет перед ними два существенных преимущества —
ыстроту и нетребовательность к качеству исследуемого образца. Даль-
ейшее развитие рефрактометрического метода изучения водородной связи
олжно идти по линии уточнения методов расчета молекулярных рефрак-
ий, что позволит увеличить его чувствительность и привести в более
есное соответствие рефракции различных видов водородных связей.

## Экспериментальная часть

Как уже указывалось выше, большинство экспериментальных данны было взято из наших статей, посвященных систематическому изуч нию водородной связи в неорганических соединениях. Некоторые соеди нения мы измерили впервые и результаты сведены в табл. 12 и 13.

Таблица 12

**Дисперсия показателей преломления**

| Соединение | $n$ | λ, mμ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 486 | 520 | 555 | 589 | 620 | 656 | ∞ |
| $NH_4HF_2$ | $n_g$ | 1,397 | 1,396 | 1,395 | 1,394 | — | 1,393 | 1,390 |
| | $n_m$ | 1,393 | 1,392 | 1,391 | 1,390 | — | 1,389 | 1,386 |
| | $n_p$ | 1,388 | 1,387 | 1,386 | 1,385 | — | 1,384 | 1,381 |
| $KHF_2$ | $n_m$ | 1,358 | 1,357 | 1,356 | 1,355* | 1,354 | 1,353$_5$ | 1,350 |
| | $n_p$ | 1,353 | 1,352 | 1,351 | 1,350 | 1,349 | 1,348$_5$ | 1,345 |
| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | $n_g$ | 1,573 | 1,568 | 1,564 | 1,560 | 1,557 | 1,554 | 1,532 |
| | $n_m$ | 1,503 | 1,499 | 1,496 | 1,493 | 1,491 | 1,489 | 1,468 |
| | $n_p$ | 1,442 | 1,438$_5$ | 1,436 | 6,434 | 1,432$_5$ | 1,431$_5$ | 1,420 |

* Измерено впервые.

Таблица 13

**Молярные рефракции кристаллических солей**

| Соединение | $M$ | $d$ | $\bar{n}_\infty$ | $R_\infty$ |
|---|---|---|---|---|
| $NH_4HF_2$ | 57,05 | 1,500 | 1,386 | 8,93 |
| $KHF_2$ | 94,13 | 2,364 | 1,348 | 7,07 |
| $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | 142,12 | 1,501 | 1,507 [19] | 28,22 |
| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | 184,23 | 2,152 | 1,472 | 23,97 |

Дисперсию показателей преломления мы измеряли иммерсионным методом при помощи монохроматора УМ-2, плотности — пикнометрически с отсасыванием воздуха из кристаллов.

Показатели преломления $n_\infty$ были усреднены нами по формулам $\bar{n} = \sqrt[3]{n_g n_m n_p}$ и $\bar{n} = \sqrt[3]{n_m^2 n_p}$ и использованы вместе со значениями плотностей для вычисления молекулярных рефракций.

## Выводы

1. Определены рефракции водородных связей типа N—H...X. Показано, что рефракции этих связей изменяются симбатно их силам.

2. Определены рефракции водородных связей типа O—H...X в различных кристаллогидратах, причем величины рефракций Н-связей увеличиваются по мере увеличения сил этих связей.

3. Определены рефракции водородных связей в основаниях, кислотах, и основных солях. Рефрактометрические данные находятся в соответствии с результатами спектроскопических и рентгеновских исследований.

Поступила
15.II.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, Докл. АН СССР, 92, 1179, 1953.
2. С. С. Бацанов, Вестн. МГУ, № 9, 95, 1954.
3. С. С. Бацанов, А. С. Сонин, Кристаллография, 1, 321, 1956.
4. С. С. Бацанов. Кристаллография, 1, 328, 1956.
5. С. С. Бацанов, Ж. неорган. химии, 2, 628, 1957.
6. С. С. Бацанов, Вестн. МГУ, № 3, 177, 1958.
7. K. Spangenberg, Naturwissenschaften, 43, 394, 1956.
8. M. Rogers, L. Helmgolz, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1533, 1940.
9. Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, Успехи химии, 22, 1, 1953.
10. M. Dufet, Bl. Soc. Min., 10, 79, 1887.
11. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
12. С. С. Бацанов, Ж. неорган. химии, 3, 241, 1958.
13. K. Nakamoto, M. Margoshes, R. Rundle, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6480, 1955.
14. W. Klemm, Z. anorgan. Chem., 283, 111, 1956.
15. K. Fajans, Z. phys. Chem., 24, 103, 1934.
16. С. С. Бацанов, В. И. Пахомов, Ж. физ. химии, 31, 170, 1957.
17. С. С. Бацанов, Успехи химии, 24, 688, 1955.
18. N. Bauer, K. Fajans, J. Amer. Chem. Soc., 64, 3023, 1942.
19. H. Merwin, Internat. Crit. Tables, 7, 29, 1926.

---

## REFRACTION OF THE HYDROGEN BOND IN INORGANIC COMPOUNDS

*S. S. Batsanov (Moscow)*

### Summary

The refraction of hydrogen bonds of the type N—H...X has been determined. The refraction of these bonds has been shown to parallel their strengths.

Determination of the refraction of the O — H...X type of hydrogen bonds in various crystal hydrates has shown it to increase with increasing bond strength.

Determination of the refraction of hydrogen bonds in bases, acids and acid and basic salts has shown that these data are in agreement with the results of spectroscopic and x-ray analyses.

---

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

## VI. К ВОПРОСУ О РАВНОВЕСИИ В ПРОЦЕССАХ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ И ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

*В. Г. Плюснин и Е. П. Бабин*

В работах [1, 2] впервые экспериментально была подтверждена обр тимость реакции алкилирования и наличие равновесия между продукт ми реакции, комплексом и исходным сырьем. Ими было показано, чт равновесный состав продуктов реакции (алкилирования или дезалкили рования) зависит только от соотношения алкильных радикалов и бензол ных ядер в реакционной смеси, т. е. от молярного соотношения олефин бензол.

Значительно ранее обратимые реакции были использованы для увели чения выходов моноалкилбензола, путем введения в реакционную сред полиэтил- [3—5] или диизопропилбензолов [6], а также при изучении реак ции перераспределения алкильных групп с образованием равновесны смесей соединений с различной степенью замещения [7—14].

Представляло интересным выяснить наличие равновесия при фторист водородном алкилировании и обратимость процесса на каждой ступен последовательного замещения атомов водорода алкильными группами

Для выяснения первого вопроса были вторично обработаны катализа тором (фтористый водород, хлористый алюминий) промытые и высушен ные соответствующие алкилаты в течение 3 час.

Таблица 1

**Влияние хлористого алюминия на состав системы**

| Вещество | $n = 1{,}042$ | | $n = 1{,}838$ | | $n = 2{,}782$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | до обработки | после обработки | до обработки | после обработки | до обработки | после обработк |
| Бензол | 17,1 | 17,8 | 2,8 | 2,3 | 0,6 | 0,3 |
| Моноизопропилбензол | 49,2 | 45,8 | 20,9 | 21,5 | 1,3 | 1,5 |
| Диизопропилбензол | 27,3 | 28,6 | 53,1 | 54,0 | 23,0 | 23,5 |
| Триизопропилбензол | 6,4 | 7,8 | 23,2 | 22,2 | 66,3 | 65,1 |
| Тетраизопропилбензол | — | — | — | — | 8,4 | 9,6 |

Таблица 2

**Влияние фтористого водорода на состав систем**

| Вещество | $n = 1{,}160$ | | $n = 1{,}993$ | | $n = 3{,}016$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | до обработки | после обработки | до обработки | после обработки | до обработки | после обработк |
| Бензол | 15,7 | 15,7 | 4,4 | 3,1 | 0,2 | — |
| Изопропилбензол | 40,7 | 41,0 | 19,3 | 20,2 | 6,2 | 6,7 |
| Диизопропилбензол | 35,2 | 36,0 | 42,4 | 43,7 | 15,3 | 15,0 |
| Триизопропилбензол | 8,4 | 7,3 | 28,1 | 26,9 | 43,3 | 43,7 |
| Тетраизопропилбензол | — | — | 5,8 | 6,1 | 35,0 | 34,6 |

Как показывают данные табл. 1 и 2, состав алкилатов до и после обработки как хлористым алюминием, так и фтористым водородом остается практически неизменным при различных значениях молярного отношения олефин — бензол $n$.

Таким образом химическое равновесие между продуктами алкилирования устанавливается в процессе алкилирования, по мере поступления олефина в реактор и равновесный состав продуктов алкилирования определяется только соотношением реагирующих компонентов для данного катализатора алкилирования.

При изучении дезалкилирования моно-, ди- и триизопропилбензолов под влиянием 97—98%-ного фтористого водорода (0,5 моля) при 20° и хлористого алюминия (0,03 моля) при 60° было выявлено наличие обратимых реакций в указанных процессах.

В работах [1, 2] было показано, что при дезалкилировании моно- и диалкилбензолов содержание моноалкилбензола в продуктах реакции асимптотически стремится к количеству моноалкилбензола в продуктах алкилирования бензола олефином при эквимолекулярном отношении олефин—бензол.

Н. Н. Лебедев с соавторами [15] установили близкие по составам продукты дезалкилирования и алкилирования бензола олефином при равном отношении алкильных групп к бензольному ядру.

Исходя из указанного, следует допустить, что при наличии обратимых реакций при дезалкилировании следует считать их проходящими и при алкилировании, поскольку процесс алкилирования и дезалкилирования является равновесным [1, 2].

Для исследования реакции перераспределения алкильных групп были использованы изопропилбензол (т. кип. 150—151°, $d_4^{20}$ 0,8621, $n_D^{20}$ 1,4922), диизопропилбензольная фракция (т. кип. 198—212°, $d_4^{20}$ 0,8560, $n_D^{20}$ 1,4889) и триизопропилбензольная фракция (т. кип. 225—235°, $d_4^{20}$ 0,8552, $n_D^{20}$ 1,4885).

Из табл. 3 видно, что процесс перераспределения алкильных групп в присутствии хлористого алюминия является равновесным, но не для всех веществ обратимым.

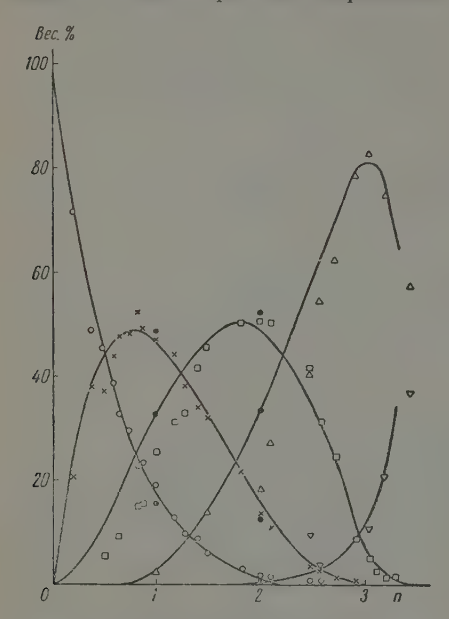
Таблица 3

**Дезалкилирование алкилбензолов с хлористым алюминием**

| Фракции | Время обработки, часы | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5 мин. | 10 мин. | 0,33 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 |
| **Изопропилбензол** | | | | | | | | | | |
| Бензол | 14,0 | 15,1 | 16,6 | 17,6 | 17,7 | — | 16,6 | 16,8 | 17,0 | 16,8 |
| Моно- | 55,7 | 52,2 | 50,4 | 50,1 | 50,2 | — | 51,1 | 50,9 | 50,4 | 50,2 |
| Диизопропилбензол | 30,3 | 32,7 | 33,0 | 32,3 | 32,1 | — | 32,3 | 32,3 | 32,6 | 33,0 |
| **Диизопропилбензол** | | | | | | | | | | |
| Бензол | — | — | — | 0,2 | 0,6 | 0,8 | — | 0,5 | 1,0 | 0,7 |
| Моно- | — | — | — | 13,8 | 15,1 | 15,1 | — | 15,2 | 15,2 | 15,5 |
| Ди- | — | — | — | 63,4 | 57,3 | 36,3 | — | 56,3 | 56,2 | 56,3 |
| Триизопропилбензол | — | — | — | 22,6 | 27,0 | 27,8 | — | 29,0 | 27,6 | 27,5 |
| **Триизопропилбензол** | | | | | | | | | | |
| Бензол | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Моно- | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Ди- | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Триизопропилбензол | — | — | — | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Если для изопропилбензола равновесие между образующимися при д алкилировании алкилбензолами устанавливается через 30 мин. и д диизопропилбензола через один час, то триизопропилбензол даже по восьмичасовой обработки остается неизменным.

Образующиеся при дезалкилировании продукты по своему составу бл ки к составам продуктов алкилирования при соответствующих значени молярных отношений олефинбензол. На рисунке приводятся кривые става системы при алкилировании бензола пропиленом при 60° 0,03 моля хлористого алюмин на моль бензола. При сравнен результатов дезалкилирован (табл. 3) с составом продукт полученных при алкилирован при одинаковых молярных отношениях, видно, что они бл зки между собой. Исключени является триизопропилбензол




Весовой состав системы при алкилировании бензола пропиленом при различных молярных соотношениях: ○ — бензол; × — моноизопропилбензол; □ — диизопропилбензол; △ — триизопропилбензол; ▽ — тетраизопропилбензол

Аналогичная обработка моно ди- и триизопропилбензолов фт ристым водородом не привод к перераспределению алкильны групп и продукты обработки своему составу тождествен составу исходного сырья.

Тетраизопропилбензол обр батывался катализаторами растворителях, реагирующих не реагирующих с ними. Таким растворителями были взяты бе зол и *н*-гептан.

Исходный тетраизопропил бензол был дважды перекри таллизован из этилового спирт (т.пл. 115,7°) и являлся чистым 1 2, 4,5- тетраизопропилбензолом являющимся единственным изо мером в продуктах алкили рования с хлористым алюми нием и фтористым водородом.

Весовое соотношение между растворителями и тетраизопропилбензо лом 2 : 1. Продолжительность обработки 6 часов.

В табл. 4 приводятся результаты анализа продуктов, полученных посл обработки тетраизопропилбензола хлористым алюминием и фтористы водородом. При обработке хлористым алюминием приведен раздельн анализ верхнего углеводородного и катализаторного слоев. Для продук тов, полученных после обработки фтористым водородом, дан анализ толь ко углеводородного слоя, так как в слое катализатора растворяется незна чительное количество маслянистых углеводородов. Последние являютс полимерами пропилена, практически не содержащими ароматически углеводородов (растворимость ароматических углеводородов во фтористом водороде около 2% [16]).

Из табл. 4 видно, что при обработке раствора тетраизопропилбензол в *н*-гептане хлористым алюминием происходит отщепление алкильных групп с последующим образованием полимерных продуктов, содержащих ся в катализаторном слое. Углеводородный слой содержит практически чистый тетраизопропилбензол. Та же картина наблюдается после обработ ки фтористым водородом.

Обработка тетраизопропилбензола в бензольном растворе хлористым

Таблица 4

**Дезалкилирование тетраизопропилбензола**

| | Хлористый алюминий | | | | Фтористый водород | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | н-Гептан | | Бензол | | н-Гептан | Бензол |
| | углеводородн. слой | катализаторн. слой | углеводородн. слой | катализаторн. слой | углеводородный слой | углеводородн. слой |
| Выход в % от смеси | 96,0 | 4,0 | 93,6 | 6,4 | 99,1 | 99,3 |
| Состав слоев, вес.% | | | | | | |
| Растворитель | 70,8 | Высоконепредельный смолистый продукт | 36,7 | — | 66,0 | 55,2 |
| Моно- | — | | 49,2 | 36,5 | — | 13,7 |
| Ди- | | | 9,4 | 11,5 | — | 1,5 |
| Три- | — | | 4,0 | 34,3 | — | 19,3 |
| Тетраизопропилбензол и полимеры | 29,2 | | 10,0 | 21,8 | 34,0 | 13,3 |

алюминием приводит к образованию моно-, ди- и триизопропилбензолов, причем неизменного тетраизопропилбензола остается незначительное количество (суммарный выход по обоим слоям составляет около 14,7%).

Аналогичная обработка раствора тетраизопропилбензола в бензоле фтористым водородом также приводит к образованию тех же продуктов, но выходы их значительно ниже, чем с хлористым алюминием. Таким образом фтористый водород как катализатор реакций дезалкилирования менее эффективен, нежели хлористый алюминий.

На основании вышеописанного материала можно заключить, что первая, вторая и четвертая ступени последовательной реакции алкилирования обратимы в реакциях с хлористым алюминием. При алкилировании с фтористым водородом обратима только четвертая ступень реакции.

В связи с этим последовательную реакцию алкилирования бензола пропиленом можно изобразить схемами:

в присутствии хлористого алюминия

$$C_0 \rightleftarrows C_1 \rightleftarrows C_2 \rightarrow C_3 \rightleftarrows C_4$$

в присутствии фтористого водорода

$$C_0 \rightarrow C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightleftarrows C_4,$$

и называть обратимо-последовательными реакциями. Рекомендуемое название реакции особенно применимо для реакций, проводимых в присутствии катализаторов типа хлористого алюминия.

## Выводы

1. Показано, что алкилирование бензола олефинами является равновесной реакцией. Алкилирование, проводимое в присутствии фтористого водорода, необратимо на всех ступенях последовательной реакции, за исключением последней. Алкилирование, проводимое в присутствии хлористого алюминия, — обратимо на первой, второй и четвертой ступенях. Третья ступень является необратимой.

2. Изучен состав продуктов дезалкилирования алкилбензолов в присутствии хлористого алюминия. Показано, что состав продуктов дезалкилирования близок к составу алкилата, полученного при алкилировании бензола в молярном соотношении олефин — бензол, равном числу алкильных групп исходного алкилбензола.

Уральский филиал
Академии наук СССР

Поступила
30.V.1957

## ЛИТЕРАТУРА


1. М. А. Далин, П. И. Маркосов, Р. И. Шендорова, Вопросы х мической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 19
2. М. А. Далин, П. И. Маркосов, Р. И. Шендорова, Т. В. Пр кофьева, Алкилирование бензола олефинами, Госхимиздат, 1957.
3. E. L. Cline, E. E. Reid, J. Amer. Chem. Soc., 49, 3150, 1927.
4. Ю. С. Залкинд, Г. М. Беркович, М. Амусин, Пласт. массы, 14, 1934.
5. S. Hanai, J. Chem. Soc. Japan, 62, 1216, 1941.
6. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, Докл. АН СССР, 88, 849, 1953; 91, 1141, 1953.
7. М. И. Орлов, Л. С. Солодарь, Ж. прикл. химии, 8, 117, 1935.
8. С. Н. Попов, Азерб. нефт. х-во, № 7—8, 121, 1934.
9. D. V. Nightingale, Chem. Rev., 25, 329, 1939.
10. K. Shishido, S. Fukui, J. Chem. Soc. Industr. Japan, Suppl. Bind., 4 11, 1945; C. A. 42, 6332, 1948.
11. A. P. Lien, D. A. McCaulau, J. Amer. Chem Soc., 75, 2407, 2411, 195 79, 5808, 5953, 1957.
12. H. C. Brown, Ch. R. Smoot, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2176, 1956.
13. Б. Г. Гаврилов, М. М. Висневская, Уч. зап. ЛГУ, 211, 163, 195
14. Ю. Г. Мамедалиев, Синтез толуола алкилированием и деалкилирование ароматических углеводородов, Азнефтеиздат, 1944.
15. Н. Н. Лебедев, Н. К. Колчин, И. С. Маркович, Тр. МХТИ, 23 52, 1956.
16. K. Fredenhagen, Z Elektrochem., 37, 684, 1931.


---

## THE LAWS OF ALKYL SUBSTITUTION FOR HYDROGEN IN THE BENZENE NUCLEUS

### VI. ON EQUILIBRIUM IN THE PROCESSES OF ALKYLATION OF BENZENE BY PROPYLENE IN THE PRESENCE OF ALUMINUM AND HYDROGEN FLUORIDE

***V. G. Plusnin*** and ***E. P. Babin*** *(Sverdlovsk)*

Summary

The alkylation of benzene by olefines has been shown to be an equilibrium reaction. Alkylation carried out in the presence of hydrogen fluoride is irreversible in all excepting the last of the stages of the consecutive reaction. Alkylation in the presence of aluminum chloride is reversible in the first, second and fourth stages. The third stage is irreversible.

A study has been made of the composition of the products of dealkylation of alkylbenzenes in the presence of aluminum chloride. The composition has been shown to approach that of the alkylate obtained on alkylating benzene at molar olefine—benzene ratios, equal to the number of alkyl groups in the initial alkylbenzene.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 1

# ТЕОРИЯ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА САМОДИФФУЗИЮ

*Д. К. Белащенко*

В последние годы рядом авторов [1—3] был экспериментально доказан обсужден факт значительного увеличения коэффициента самодиффузии астворителя при введении в него незначительных количеств растворенных веществ. Показано [3], что наблюдаемые эффекты не могут быть тракованы как результат изменения термодинамических свойств раствориеля. Для описания реальной картины была предложена модель, согласно оторой вблизи атомов растворенного вещества возникает область повыенной подвижности атомов растворителя. Физический механизм такого ействия может быть различным [4, 5]. Независимо от этого возникает адача описания процесса самодиффузии в такой среде с неоднородной одвижностью. В приближении, когда области с повышенным коэффициеном самодиффузии приняты неподвижными, задача была решена в двух аботах. В одной из них [2] используется результат Ландауэра [6] для лектропроводности двухфазных систем. В другой [3] на основе аналогии уравнением Клаузиуса — Мосотти получен следующий результат:

$$\frac{D - D_0}{D_0} = 3\rho \frac{D_1 - D_0}{D_1 + 2D_0}. \tag{1}$$

десь $D$ — эффективный коэффициент самодиффузии; $D_0$ и $D_1$ — коэффициенты самодиффузии в чистом растворителе и в возмущенной области; — объемная доля возмущенных областей. Оба решения относятся к стационарной задаче. Опытный материал может быть описан при соответствующем выборе величин $\rho$ и $D_1$. Однако, как справедливо указывалос 2], необходим анализ влияния движения возмущенных областей вместе атомами растворенного вещества. Решения такой задачи были даны двух сообщениях Харта и других [2, 7]. Во втором сообщении для эффективного коэффициента самодиффузии растворителя $D$ ими получено следующее выражение:

$$D = (1 - kx)\, D_0 + \alpha_1 \beta x D_{п}, \tag{2}$$

где $x$ — атомная доля растворенного вещества; $D_0$ — коэффициент самодиффузии чистого растворителя; $D_{п}$ — коэффициент диффузии примеси, $k$ — координационное число растворенного атома; $\beta$ — число новых атомов растворителя, приходящих в соприкосновение с атомом примеси при одном его скачке; $\alpha_1$ — среднее число скачков одного атома растворителя за время его пребывания в первой координационной сфере движущегося атома примеси.

Однако формула (2), во-первых, включает в себя не поддающуюся измерению константу $\alpha_1$, вследствие чего может рассматриваться лишь как выражение линейной связи между концентрацией $x$ и $D$ (что, конечно, всегда справедливо при достаточно малых концентрациях); во-вторых, при неподвижных примесях ($D_{п} = 0$) она не переходит в точное выражение для $D$ [формула (1)]. Далее, при $D_{п} \to \infty$, согласно формуле (2), также и $D \to \infty$. Однако нетрудно видеть, что при $D_{п} \to \infty$ вероятность пребывания заданного атома растворителя на определенном расстоянии

от атома примеси перестает зависеть от $D_п$ (в силу эргодической ги тезы), т. е. при $D_п \to \infty$, $D$ должно зависеть лишь от $x$, $D_0$ и $D_1$ (ес пренебречь перескоками атомов растворителя, индуцируемыми перескок близких атомов примеси). Таким образом, видно, что формула Хар и других описывает, возможно, лишь некоторый промежуточный случа причем трудно установить, когда она справедлива.

С целью получения приближенного решения поставленной задачи ра смотрим поле концентраций внутри и вне возмущенной области. Ес область неподвижна, то поле концентраций внутри области $c_1$ и вне ее как известно [8], записывается в виде:

$$c_1 = kz = \frac{3D_0}{D_1 + 2D_0},$$
$$c_2 = kz\left(1 - \frac{D_1 - D_0}{D_1 + 2D_0}\frac{a^3}{R^3}\right). \quad (\ldots$$

Здесь $k$ — коэффициент, пропорциональный потоку диффундирующи частиц при стационарной диффузии в направлении оси $z$; $a$ — радиу возмущенной области; $R$ — расстояние до центра области. Эффективны коэффициент самодиффузии $D$ может быть получен усреднением по пр странству потоков $D_i\, \partial c_i / \partial z$ и градиентов $\partial c_i / \partial z$ и делением первого в второе. Если $D_п \to \infty$, то за время прохождения атома примеси пол концентраций в любом месте не успеет существенно измениться. Поэтом в этом предельном случае (для рассматриваемой нами стационарно задачи диффузии вдоль оси $z$) градиент концентрации будет всюду оди и тот же и равен $k$. Если теперь рассмотреть промежуточный случай когда атом примеси проводит в каждом узле некоторое время $\tau$, то над учесть, что за это время поле концентраций успеет в определенной мер «прорелаксировать», приближаясь к своей форме и в случае неподвижно примеси. Время релаксации равно в этом случае $a^2/D_1$, так как релак сация вне возмущенной области мало сказывается ввиду обычного соот ношения $D_1 \gg D_0$. Следовательно, поле концентраций в возмущенно области в промежуточном случае можно записать в виде

$$c_1' = kz\frac{3D_0}{D_1 + 2D_0} + \left(kz - kz\frac{3D_0}{D_1 + 2D_0}\right)e^{-sD_1\tau/a^2}, \quad (4$$

причем $\tau = a^2/6D_п$, а $s \approx 2 - 3$. Мы учли также, что $a$ не слишком велико по сравнению с длиной элементарного скачка. Проведя усредне ние по пространству потоков и градиентов и находя частное, получим искомое выражение для эффективного коэффициента самодиффузии $D$

$$\frac{D - D_0}{D_0} = 3\rho\frac{D_1 - D_0}{D_1 + 2D_0} + \rho\frac{(D_1 - D_0)^2}{D_0(D_1 + 2D_0)}e^{-\gamma D_1/D_п}. \quad (5$$

Здесь $\gamma \approx 0{,}3 - 0{,}5$.

Второй член правой части уравнения (5) отражает эффект, обязан ный движению растворенных атомов. Отношение второго члена к первому ($f$) равно при $D_1 \gg D_0$

$$f = \frac{D_1}{3D_0}e^{-\gamma D_1/D_п}. \quad (6$$

В работе [3] из данных по самодиффузии в системах Ag — Cu и Ag — Sn были рассчитаны величины $\rho$ и $D_1$, причем была использована формула (1). При 800° в системе Ag — Cu $D_1 = 3{,}81 \cdot 10^{-9}$ *см²/сек*, $D_{Cu} = 5{,}9 \cdot 10^{-10}$ *см²/сек* [9] и $D_0 = 3{,}99 \cdot 10^{-10}$ *см²/сек* [10]. Отсюда $f \approx 0{,}3$. В этом случае приближение неподвижных атомов примеси достаточно

орошо выполняется. В случае же системы Ag — Sn при 800° $f \approx 2{,}0$, е. пользоваться формулой (1) уже нельзя.

Несмотря на то что $D_1$ всегда больше $D_0$, влияние примесей на амодиффузию можно в ряде случаев трактовать в приближении неподвижных областей, так как формула (6) содержит отношение $D_п / D_1$, не $D_п / D_0$.

Рассмотренная модель описывает влияние на самодиффузию атомов астворенного вещества, существенно отличающихся по своим свойствам размер, число валентных электронов и т. д.) от атомов растворителя. сли это отличие не столь велико, чтобы вызвать сильное возмущение некоторой области, растворенный атом может воздействовать на атомы астворителя, находясь не в равновесном, а в переходном состоянии. Предельный случай такого воздействия может быть моделирован следующим бразом. Пусть атомы растворителя совершают перескоки лишь в том случае, когда близлежащий атом растворенного вещества совершает скачок. бработка такой модели в предположении, что при каждом скачке атома римеси происходит один скачок атома растворителя, приводит к формуле

$$D = D_п N_п, \tag{7}$$

де $N_п$ — молярная доля примеси.

При низких температурах энергия активации самодиффузии должна о формуле (5) стремиться к энергии активации в возмущенной области, по формуле (7) — к энергии активации диффузии. Таким образом эксеримент может позволить судить о конкретном механизме влияния приеси.

## Выводы

Получено приближенное решение задачи о влиянии растворенной приеси на коэффициент самодиффузии растворителя в случае, когда атомы римеси вызывают сильное возмущение в некоторой области вокруг себя. Рассмотрен также случай, когда примесь воздействует на атомы растворителя в переходном состоянии.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступила
28.III.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Hoffman, D. Turnbull, J. Appl. Phys., 23, 1409, 1952.
2. R. E. Hoffman, D. Turnbull, K. W. Hart, Acta Met., 3, № 5, 417, 1955.
3. М. Е. Яницкая, А. А. Жуховицкий, С. З. Бокштейн, Докл. АН СССР, 112, 720, 1957.
4. A. W. Overhauser, Phys. Rev., 90, 393, 1953; 91, 246A, 1953.
5. D. Lazarus, Phys. Rev., 93, 973, 1954.
6. R. Landauer, J. Appl. Phys., 23, 779, 1952.
7. E. W. Hart, R. E. Hoffman, D. Turnbull, Acta Met., 5, 74, 1957.
8. J. C. Maxwell, A treatise on elektricity and magnetism, v. I, Dover Public., 1954.
9. W. Seith, E. Peretti, Z. Elektrochem., 42, 570, 1936.
10. С. Н. Крюков, А. А. Жуховицкий, Докл. АН СССР, 90, 379, 1953.

---

## THE THEORY OF THE EFFECT OF IMPURITIES ON SELF-DIFFUSION

*D. K. Belaschenko (Moscow)*

Summary

An approximate solution of the problem concerning the effect of dissolved impuriies on the self-diffusion coefficient of the solvent has been obtained for the case when the atoms of the impurity cause considerable perturbation in the surrounding region. The case has also been considered when the impurity affects the solvent atoms in the transition tate.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

## II. КИНЕТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ СМЕСИ ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ

*Г. А. Аксельруд*

Изучим кинетику извлечения из шарообразных частиц различных размеров, составляющих полидисперсную смесь, с заданным распределением веса частиц по размерам. Степень извлечения для частиц различных размеров в один и тот же момент времени будет неодинакова. Извлечение из мелких частиц ввиду больших градиентов концентраций будет протекать быстрее, чем из крупных. Актуальность решения этой задачи очевидна.

Начнем с рассмотрения простого случая, соответствующего условиям

$$c_1 = \text{const};$$

$$\text{Bi} = \infty.$$

Первое условие означает, что извлечение выполняется весьма большим (по сравнению с объемом твердых частиц) объемом жидкости, благодаря чему повышением концентрации этой жидкости можно пренебречь. Второе условие указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является внутренняя диффузия [1]. Для монодисперсного материала в указанных условиях справедливо уравнение кинетики

$$E = \frac{\bar{c}_2 - c_1}{c_0 - c_1} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\pi^2 n^2 \frac{Dt}{R^2}}, \tag{1}$$

где $c_0$ — начальная концентрация в частицах; $\bar{c}_2$ — средняя концентрация в частицах к моменту $t$; $R$ — радиус частицы; $D$ — коэффициент диффузии в условиях пористой частицы.

Зададим смесь полидисперсных частиц, указывая на долю частиц $g_i$, обладающих радиусом $R_i$, так что

$g_1'$ соответствует $R_1$;

$g_2'$ соответствует $R_2$;

. . . . . . . . . . .

$g_q'$ соответствует $R_q$.

Общее количество вещества, содержащееся к моменту $t$ во всех частицах

$$G = \sum_{i=1}^{q} \bar{c}_{2i} \frac{4}{3} \pi R_i^3 g_i' m_i,$$

$m_i$ — коэффициент пористости частицы; $\bar{c}_{2i}$ определяется в соответствии с (1) при $R = R_i$.

Объем пор во всех частицах

$$V = \sum_{i=1}^{q} \frac{4}{3} \pi R_i^3 g_i' m_i.$$

Теперь можно установить концентрацию $\overline{\overline{c}}_2$, осредненную не только в пределах одной частицы но дополнительно в пределах всей совокупности частиц

$$\overline{\overline{c}}_2 = \frac{G}{V} = \frac{\sum_{i=1}^{q} [c_1 + (c_0 - c_1) E_i] \pi R_i^3 g_i' m_i}{\sum_{i=1}^{q} \frac{4}{3} \pi R_i^3 g_i' m_i},$$

иначе

$$\frac{\overline{\overline{c}}_2 - c_1}{c_0 - c_1} = \sum_{i=1}^{q} \frac{\frac{4}{3} \pi R_i^3 g_i' m_i}{\sum_{i=1}^{q} \frac{4}{3} \pi R_i^3 g_i' m_i} E_i.$$

Величина

$$g_i = \frac{\frac{4}{3} \pi R_i^3 g_i' m_i}{\sum_{i=1}^{q} \frac{4}{3} \pi R_i^3 g_i' m_i}$$

представляет собой отношение объема пор в частицах с радиусом $R$ к общему объему пор во всех частицах. В случае $m = \text{const}$ $g_i$ переходит в объемную или весовую долю частиц с радиусом $R_i$. Окончательно

$$\overline{E} = \frac{\overline{\overline{c}}_2 - c_1}{c_0 - c_1} = \sum_{i=1}^{q} E_i g_i. \tag{2}$$

Практически полидисперсная смесь всегда состоит из частиц, размеры которых непрерывно меняются при переходе от одной частицы к другой. Характеристикой такой смеси является функция распределения $L(R)$ такая, что

$$dg = L(R)\, dR.$$

Приближенное уравнение (2) переходит в точное

$$\overline{E} = \int_{(R)} E(R, t)\, L(R)\, dR. \tag{3}$$

Если функция $L(R)$ определена опытным путем и представлена графиком, то интеграл (3) может быть численно или графически определен для любого момента $t$.

Для некоторых функций распределения можно получить результат непосредственным интегрированием. Так, для распределения Максвелла

$$L(R) = \frac{R}{R_m^2} e^{-R^2/2R_m^2}$$

[$R_m$ соответствует максимуму функции $L(R)$] получим уравнение кинетики в виде

$$\overline{E}(t) = \frac{6\sqrt{2\tau}}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{K_1(\pi n \sqrt{2\tau})}{n}; \quad \tau = \frac{Dt}{R_m^2};$$

$K_1$ — функция Макдональда первого порядка [2].

В качестве другого примера рассмотрим функцию распределения

$$L(R) = \frac{2}{R_m} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\, e^{-\alpha\left(\frac{R}{R_m} - \frac{R_m}{R}\right)^2}.$$

Эта функция удовлетворяет условиям:

$$L(0)=0; \quad L(\infty)=0; \quad L(R_m)=L_{\text{макс}}=\frac{2}{R_m}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}; \quad \int_0^\infty L(R)\,dR=1.$$

С увеличением параметра $\alpha$ увеличивается максимальная ординат функции $L(R)$ при сохранении площади под кривой, равной единице. Уравнение кинетики получает вид:

$$\overline{E}=\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}e^{-2[\sqrt{\alpha(\alpha+\pi^2n^2\tau)}-\alpha]}; \qquad \tau=\frac{Dt}{R_m^2},$$

и переходит в (1) при $\alpha=\infty$.

Откажемся теперь от условия

$$c_1=\text{const},$$

заменив его обобщенным условием

$$c_1=c_m+\beta(c_0-\overline{\overline{c}}_2),$$

отражающим реальные условия проведения процесса [1].

Вместо одного дифференциального уравнения диффузии следует рассмотреть $q$ дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial c_{2i}}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 c_{2i}}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial c_{2i}}{\partial r}\right); \quad i=1,2,\ldots,q,$$

совместно с краевыми условиями

$$c_{2i}(r,0)=c_0;$$

$$\left.\frac{\partial c_{2i}}{\partial r}\right|_{r=0}=0;$$

$$c_{2п}=c_1=c_m+\beta(c_0-\overline{\overline{c}}_2).$$

Решение методом преобразования Лапласа

$$F_i(p)=\int_0^\infty c_{2i}(r,t)\,e^{-pt}\,dt;$$

$$F_i=\frac{c_0}{p}+A_i\,\text{sh}\sqrt{p/D}r;$$

на поверхности частиц, составляющих смесь, в один и тот же момент времени концентрация одинакова и равна $c_1$; следовательно,

$$A_1\frac{\text{sh}\sqrt{p/D}R_1}{R_1}=A_2\frac{\text{sh}\sqrt{p/D}R_2}{R_2}=\cdots=A_m\frac{\text{sh}\sqrt{p/D}R_m}{R_m}.$$

Осреднение концентрации внутри частиц соответственно для изображения дает

$$\overline{F}_i=\frac{\int_0^{R_i}F_i4\pi r^2\,dr}{\frac{4}{3}\pi R_i^3}=\frac{c_0}{p}+\frac{3A_i}{R_i}\left(\frac{\text{ch}\sqrt{p/D}R_i}{\sqrt{p/D}R_i}-\frac{\text{sh}\sqrt{p/D}R_i}{\frac{p}{D}R_i^2}\right)=$$

$$=\frac{c_0}{p}+\frac{3A_m\,\text{sh}\sqrt{p/D}R_m}{R_m}\left(\frac{\text{cth}\sqrt{p/D}R_i}{\sqrt{p/D}R_i}-\frac{1}{\frac{p}{D}R_i^2}\right).$$

Выполним осреднение в пределах всей совокупности частиц:

$$\overline{\overline{F}} = \sum_{i=1}^{q} g_i \overline{F}_i = \frac{c_0}{p} + \frac{3A_m \operatorname{sh} \sqrt{p/D}\, R_m}{R_m} \left( \sum_{i=1}^{q} g_i \frac{\operatorname{cth} \sqrt{p/D}\, R_i}{\sqrt{p/D}\, R_i} - \frac{1}{(p/D)\, R_m^2} \right).$$

[гд]е

$$\frac{1}{R_m^2} = \sum_{i=1}^{q} \frac{g_i}{R_i^2}.$$

Применяя граничное условие в виде:

$$\frac{c_0}{p} + A_m \frac{\operatorname{sh} \sqrt{p/D}\, R_m}{R_m} = \frac{c_m}{p} + \beta \left( \frac{c_0}{p} - \overline{\overline{F}} \right),$$

[н]айдем постоянную $A_m$, а затем и изображение $\overline{\overline{F}}$:

$$\frac{\dfrac{c_0}{p} - \overline{\overline{F}}}{c_0 - c_m} = \frac{\sum\limits_{i=1}^{q} g_i \alpha_i \operatorname{cth} \dfrac{s_m}{\alpha_i} - \dfrac{1}{s_m}}{\beta p \left[ \dfrac{s_m}{3\beta} - \dfrac{1}{s_m} + \sum\limits_{i=1}^{q} g_i \alpha_i \operatorname{cth} \dfrac{s_m}{\alpha_i} \right]}; \tag{4}$$

$$\alpha_i = \frac{R_m}{R_i}; \quad s_m = \sqrt{p/D}\, R_m.$$

Полученное выражение может быть представлено в виде отношения [о]бобщенных полиномов [3], а переход к оригиналу осуществляется при [п]омощи теоремы разложения [3,4]:

$$\frac{c_0 - \overline{\overline{c}}_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\beta \left[ 1 + 3\beta \left( 1 - \dfrac{1}{\mu_n^2} + \sum\limits_{i=1}^{q} g_i \operatorname{ctg}^2 \dfrac{\mu_n}{\alpha_i} \right) \right]} e^{-\mu_n^2 \frac{Dt}{R_m^2}}. \tag{5}$$

[$\mu$]$_n$ — корни характеристического уравнения:

$$\frac{1}{\mu} + \frac{\mu}{3\beta} = \sum_{i=1}^{q} g_i \alpha_i \operatorname{ctg} \frac{\mu}{\alpha_i}.$$

В заключение рассмотрим пример, иллюстрирующий применение [п]олученных результатов.

Пусть подлежащий обработке материал является смесью частиц трех [с]ортов, так что

$$R_1 = 0{,}1 \text{ см}; \qquad g_1 = 0{,}3;$$
$$R_2 = 0{,}15 \text{ см}; \qquad g_2 = 0{,}5;$$
$$R_3 = 0{,}2 \text{ см}; \qquad g_3 = 0{,}2.$$

Найти уравнение кинетики извлечения из этой смеси в условиях [п]рямотока и противотока

$$\beta = \pm 0{,}8.$$

Решение

Определим $R_m$ из соотношения:

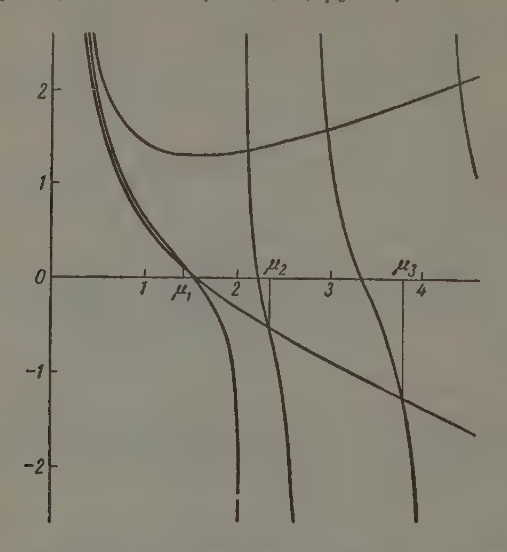
$$\frac{1}{R_m^2} = \frac{0{,}3}{0{,}01} + \frac{0{,}5}{0{,}0225} + \frac{0{,}2}{0{,}04}; \quad R_m = 0{,}1322 \text{ см};$$

$\alpha_1 = 1,322$; $\alpha_2 = 0,8813$; $\alpha_3 = 0,661$; характеристическое уравнение зашется в виде:

$$M = \frac{1}{\mu} \pm \frac{\mu}{2,4} = 0,3966 \operatorname{ctg} \frac{\mu}{1,322} + 0,4406 \operatorname{ctg} \frac{\mu}{0,8813} + 0,1322 \operatorname{ctg} \frac{\mu}{0,661}.$$

На рисунке представлено графическое решение этого уравнени первые три корня которого

при $\beta = +0,8$; $\mu_1 = 2,1236$; $\mu_2 = 2,97$; $\mu_3 = 4,43$;
при $\beta = -0,8$; $\mu_1 = 1,42$; $\mu_2 = 2,32$; $\mu_3 = 3,77$.




Весьма точные значения корней характеристического уравнения могу быть получены без графического построения итерационным методом.

Подстановкой в (5) получаем искомые уравнения кинетики.

Для прямотока

$$\frac{c_0 - \overline{\overline{c}}_2}{c_0 - c_{1н}} = 0,555 - 0,02528\, e^{-4,51\tau} - 0,09677\, e^{-8,82\tau} - 0,1149\, e^{-19,62\tau}.$$

Для противотока

$$\frac{c_0 - \overline{\overline{c}}_2}{c_0 - c_{1к}} = 5 - 3,99\, e^{-2,02\tau} - 0,311\, e^{-5,38\tau} - 0,234\, e^{-14,21\tau},$$

где

$$\tau = \frac{Dt}{R_m^2}.$$

## Выводы

1. Получены уравнения кинетики извлечения из полидисперсной смеси изотропных в диффузионном отношении частиц.
2. Рекомендован метод определения кривой кинетики извлечения на основе полученного уравнения.

Львовский
политехнический институт

Поступила
31.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Аксельруд, Ж. физ. химии, 33, 2316, 1959.
2. И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев, Справочник по математике, Гостехиздат, М., 1955.
3. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, Гостехиздат, 1952.
4. В. А. Диткин, П. И. Кузнецов, Справочник по операционному исчислению, Гостехиздат, М.— Л., 1951.

---

## THE THEORY OF THE DIFFUSIONAL EXTRACTION OF SUBSTANCES FROM POROUS BODIES

### II. KINETICS OF EXTRACTION FROM A POLYDISPERSE MIXTURE OF POROUS PARTICLES

*G. A. Akselrud (L'vov)*

Summary

A knowledge of the weight distribution with respect to size of diffusionally isotropic particles makes it possible to solve the problem of the kinetics of extraction from their mixture. An equation has been obtained for the extraction kinetics from a polydisperse mixture when the extraction is carried out periodically under co-and counter-current conditions.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# О КИНЕТИКЕ КИПЕНИЯ ЧИСТОЙ ЖИДКОСТИ

*Ю. Каган*

1. Вопросы кинетики образования новой фазы главным образом в применении к проблеме конденсации в пересыщенном паре, были впервые рассмотрены в работах [1—3].

Несколько позднее Беккер и Деринг в статье [4] предложили некоторый общий метод рассмотрения кинетики фазовых переходов, основанный на стационарном решении системы кинетических уравнений, каждое из которых описывает изменение в единице объема числа зародышей с определенным числом молекул. Однако в наиболее законченной форме метод был разработан в прекрасной работе Я. Б. Зельдовича [5], где впервые на основе общих идей Крамерса было дано описание флуктуационного роста докритических зародышей, как процесса диффузии вдоль фазовой оси $r$ (радиус зародыша) или $n$ (число молекул в зародыше). При этом соответствующий коэффициент диффузии определяется из очевидного условия отсутствия потока зародышей (по фазовой оси) в стабильной фазе через их макроскопическую скорость роста, так что имеется возможность учесть все лимитирующие макропроцессы. В результате задача сводится к уравнению, аналогичному одномерному уравнению диффузии в гидродинамическом потоке с переменными значениями скорости и коэффициента диффузии. Обычное стационарное решение задачи без труда сводится к квадратуре.

Тарнбелл и Фишер [6] предложили для расчета скорости образования новой фазы (в конденсированной среде) использовать результаты теории абсолютных скоростей реакции Эйринга [7], причем в качестве элементарной химической реакции рассматривается обратимый процесс присоединения отдельной молекулы к зародышу, содержащему $n$ молекул. Однако сформулированный в работе метод, по нашему мнению, не может быть эффективно использован в общем случае. Это связано, с одной стороны, с полным игнорированием динамики развития зародыша, а с другой стороны, с остающейся неопределенностью как в предэкспоненциальном множителе, так, главное, и в показателе экспоненты (энергия активации).

Одна из наиболее важных проблем кинетики фазовых переходов — проблема вскипания перегретой чистой жидкости при положительном и отрицательном давлении — до сих пор не получила сколько-нибудь общего решения. Все опубликованные до сих пор результаты носят сугубо частный характер или просто неверны.

Первые работы в этом направлении принадлежат Дерингу [8]. Однако как эти работы, так и известный анализ Фолмера — Деринга [9], содержат существенную неточность, связанную с принятием для всей совокупности докритических зародышей условия

$$p = p_0 + \frac{2\sigma}{r}. \tag{1}$$

Здесь $p$ — давление пара внутри зародыша; $p_0$ — давление жидкости; $\sigma$ — поверхностное натяжение; $r$ — радиус зародыша. (Здесь и в дальнейшем принимается сферическая форма зародыша.)

При этом совершенно не учитывались, в общем случае, важные для кинетики, вязкие и инерционные силы, проявляющиеся при динамике ро-

та зародыша, как и тепловой режим такого движения (локальное увеличение температуры при уменьшении $r$ и падение температуры при росте $r$). Использование же (1) для определения работы образования отдельного зародыша привело, по нашему мнению, просто к ошибочным результатам.

Минимальная работа, необходимая для образования внутри жидкости с давлением $p_0$ и температурой $T_0$ сферического зародыша радиуса $r$ с $n$ молекулами, записывается в виде:

$$R = n\left[\mu'(p, T_0) - \mu''(p_0, T_0)\right] + \frac{4}{3}\pi r^3 (p_0 - p) + 4\pi r^2 \sigma, \tag{2}$$

где $\mu'$ и $\mu''$ — химические потенциалы соответственно пара и жидкости.

Принимая во внимание, что для критического зародыша

$$\mu'(p_k, T_0) = \mu''(p_0, T_0),$$

а с другой стороны,

$$\mu'(p, T_0) = \mu'(p_k, T_0) + kT_0 \ln \frac{p}{p_k},$$

преобразуем (2) следующим образом:

$$R = nkT_0 \ln \frac{p}{p_k} + \frac{4}{3}\pi r^3 (p_0 - p) + 4\pi r^2 \sigma. \tag{3}$$

Здесь

$$p_k = p_0 + \frac{2\sigma}{r_k} \tag{4}$$

— давление внутри критического зародыша радиуса $r_k$ ($k$ — постоянная Больцмана).

Из (2) и (3) следует, что для определения $R$ для отдельного зародыша необходимо одновременно знать две величины: $n$ (или $p$) и $r$. Можно предположить, что между этими параметрами существует связь, однако задача нахождения ее в общем случае отнюдь не тривиальна. Деринг и Фолмер, а вслед за ними и все остальные авторы (см., например, [10—12]) в качестве такой связи принимали соотношение (1). К чему это приводит, наиболее наглядно можно видеть на примере больших отрицательных давлений $(p_k + (-p_0) / p_k > 3)$. В этом случае анализ Деринга — Фолмера приводит к результату, согласно которому $R$ достигает максимума не при $r = r_k$, а при значении $r_0 < r_k$, причем в точке $r_0$ достигает максимума и величина $n$. Нетрудно видеть, что этот результат противоречит простым физическим соображениям. Действительно, самопроизвольный (нефлуктуационный) рост пузырька, начинающийся с $r = r_0$, должен, в соответствии с этим результатом, сопровождаться уменьшением $n$, но увеличение радиуса кривизны полости приводит к росту скорости испарения при уменьшении давления внутри пузырька, так что перенос вещества идет в обратном направлении.

На самом деле, $R$ достигает максимума при $r = r_k$ при любом значении параметров жидкости. Рост $r$ будет сопровождаться непрерывным возрастанием $n$ вплоть до $r_k$. (Заметим для иллюстрации, что из тех же соображений сразу видно, что при самопроизвольном уменьшении $r$ от значения $r_k$ $n$ должно обязательно падать.)

Таким образом результаты цитированных выше работ в общем случае оказываются неверными.

Я. Б. Зельдович в работе [5] рассмотрел проблему кавитации при больших отрицательных давлениях. Отвлекаясь от случайной ошибки, связанной с неправильным выбором размерности предэкспоненциального множителя в выражении для равновесного числа зародышей, следует заметить, что Я. Б. Зельдович, по-видимому, недостаточно обоснованно пренебрег давлением пара внутри полости, ссылаясь на большую величину отрицательного давления. При этом из рассмотрения был полностью

исключен процесс испарения внутрь полости, а также процесс релаксации тепла, как факторы, влияющие на диффузию зародышей. (Но обходилась отмеченная выше трудность с $R$ — принималось равным нулю $n$.) В действительности же большая величина ($-p_0$) приводит главным образом к смещению $r_k$ в сторону меньших значений, тогда как качественных особенностей при $r < r_k$ не возникает. Вопрос о том какие факторы являются лимитирующими для кинетики кипения при любых значениях $p_0$, существенно связан со значениями параметров жидкости. Из приводимых ниже результатов следует, что общего ответа на этот вопрос быть не может (в частности, и при больших отрицательных давлениях).

В настоящей работе сделана попытка получить общее выражение для скорости вскипания перегретой чистой жидкости, справедливое для любых $p_0$ и свободное от отмеченных выше недостатков. При этом рассмотрение опирается на метод Я. Б. Зельдовича.

2. Напишем выражение для потока зародышей вдоль фазовой оси $n$. Для этого предварительно введем функцию распределения $f_n$, характеризующую число зародышей в единице объема с $n$ молекулами в полости. (Функция распределения нормирована условием, что $\int f_n\,dn$ равно общему числу зародышей в единице объема; в соответствии с этим $f_n$ имеет размерность $L^{-3}$.) Тогда

$$J = \dot{n} f_n - D\frac{\partial f_n}{\partial n} \tag{5}$$

($J$ — имеет размерность $L^{-3}T^{-1}$).

Первый член справа в (5) определяет макроскопический (гидродинамический) перенос зародышей, связанный с обычным уменьшением или ростом пузырька соответственно при $r < r_k$ и $r > r_k$ ($\dot{n}$ — производная от $n$ по времени). Второй член («диффузионный») описывает перенос зародышей за счет флуктуаций.

Если работа образования критического зародыша $R_k = {}^4/_3\pi r_k^2\sigma$ много больше $kT_0$ (как это обычно и бывает), то собственное время вскипания жидкости $\tau$ (время образования одного сверхкритического пузырька) очень велико. В этом случае за интервал времени, заметно меньший $\tau$, в перегретой жидкости установится квазистационарное распределение зародышей, которое будет относительно мало меняться вплоть до времени порядка $\tau$. Фактически обычно рассматриваемая стационарная форма расчета [9, 10] соответствует этому предположению.

Принимая $J = \text{const}$ (в этом случае $J$ определяет число закритических зародышей, образующихся в единице времени в единицу объема) и решая уравнение (5) относительно $f_n$, находим

$$f_n = \exp\left\{\int\frac{\dot{n}}{D}\,dn\right\}\left(-J\int\frac{1}{D}\exp\left\{-\int\frac{\dot{n}}{D}\,dn\right\}dn + C\right). \tag{6}$$

При больших $n$ ($r \gg r_k$) диффузионным членом в (5) можно пренебречь. Тогда, учитывая постоянство $J$, имеем следующее граничное условие:

$$n \to \infty \qquad f_n \to 0.$$

Определяя отсюда постоянную $C$ в (6), получаем

$$f_n = J\exp\left\{\int\frac{\dot{n}}{D}\,dn\right\}\int\limits_n^\infty\frac{1}{D}\exp\left\{-\int\frac{\dot{n}}{D}\,dn\right\}dn. \tag{7}$$

Значение коэффициента диффузии определяется из условия $J=0$ [д]ля фазы, находящейся в стабильном состоянии. В соответствии с (5)

$$D=\frac{\dot n}{\left(\frac{d\ln f_{n0}}{dn}\right)}, \tag{8}$$

[г]де $f_{n0}$ — функция распределения пузырьков со стабильной жидкости.

Поскольку

$$f_{n0}\sim e^{-R/kT_0},$$

[т]о

$$D\simeq-\frac{\dot nkT_0}{\left(\frac{dR}{dn}\right)}. \tag{9}$$

[О]тсюда, в частности,

$$\frac{\dot n}{D}\simeq-\frac{1}{kT_0}\frac{dR}{dn},$$

[и] вместо (7) имеем

$$f_n\simeq J\exp\left\{-\frac{R(n)}{kT_0}\right\}\int\limits_n^\infty\frac{1}{D}\exp\left\{\frac{R(n)}{kT_0}\right\}dn. \tag{10}$$

При $r\ll r_k$, $f_n$ практически не будет отличаться от $f_{n0}$. В соответ[с]твии с этим, определяя из (10) $J$, получаем

$$J\simeq f_{n0}\exp\left\{\frac{R(n')}{kT_0}\right\}\frac{1}{\int\limits_{n'}^\infty\frac{1}{D}\exp\left\{\frac{R(n)}{kT_0}\right\}dn}, \tag{11}$$

[г]де через $n'$ обозначено некоторое фиксированное значение $n\ll n_k$.

Но

$$f_{n0}=Ae^{-\frac{R(n)}{kT_0}}.$$

Воспользуемся известным утверждением (см., например, [13, 14]), что [$A$] $\approx N_0$ ($N_0$ — число молекул в единице объема жидкости). Тогда

$$J\approx N_0\frac{1}{\int\limits_{n'}^\infty\frac{1}{D}\exp\left\{\frac{R(n)}{kT_0}\right\}dn}.$$

Большой по величине показатель экспоненты в подынтегральном [в]ыражении ($R(n_k)/kT_0\gg1$) имеет в точке $n=n_k$ резко выраженный [м]аксимум. Это позволяет с хорошей точностью вынести предэкспонен[ц]иальный множитель из-под знака интеграла, взяв его значение при [$n$]$_k$. Переходя от интегрирования по $n$ к интегрированию по $r$, полу[ч]аем

$$J\approx N_0D_k\left(\frac{dr}{dn}\right)_k\frac{1}{\int\limits_{r'}^\infty\exp\left\{\frac{R(r)}{kT_0}\right\}dr}. \tag{12}$$

$$(r'\ll r_k)$$

Определим значение $R(r)$ вблизи $r_k$. Воспользуемся для этого (3), [р]азложив первый член в ряд по разности $p-p_k$.

Вблизи $r_k$ давление пара внутри зародыша будет слабо отличаться от равновесной упругости пара, соответствующей данной кривизне $p_r$. Пусть объем, приходящийся на 1 молекулу жидкости, $v_0$ мал по сравнению с соответствующим объемом в газовой фазе $v$, и пусть величина $\frac{2\sigma}{r_k}\frac{v_0}{kT_0}$, характеризующая отклонение $p_k$ от равновесной упругости пара над плоской поверхностью $p_\infty$, меньше единицы. Можно показать, что при этих условиях в разложении по степеням $p - p_k$ достаточно сохранить лишь первый член. Тогда, воспользовавшись (4), приходим к результату

$$R = 4\pi r^2\sigma - \frac{8\pi r^3\sigma}{3r_k},$$

или, с точностью до членов, квадратичных по разности $r - r_k$,

$$R = \frac{4}{3}\pi r_k^2\,\sigma - 4\pi\sigma\,(r - r_k)^2. \quad (13)$$

Перейдем теперь к определению основной величины — коэффициента диффузии $D$ в точке $r = r_k$. Если воспользоваться (9) и раскрыть возникающую неопределенность, то для $D_k$ приходим к следующему выражению:

$$D_k = -kT_0\,(d\dot{n}/dr)_k\,\frac{1}{(d^2R/dr^2)_k}\left(\frac{dn}{dr}\right)_k. \quad (14)$$

Для нахождения $(d\dot{n}/dr)_k$ необходимо рассмотреть общую задачу динамики пузырька вблизи $r = r_k$. Напишем уравнение для $\dot{n}$

$$\dot{n} = \frac{\pi\beta v_t r^2}{kT}\,[p_r - p]. \quad (15)$$

Здесь $v_t = \sqrt{8kT/\pi m}$ — средняя тепловая скорость молекул пара; $\beta$ — коэффициент конденсации; $m$ — масса молекулы.

Приближенное уравнение движения, описывающее зависимость радиуса пузырька от времени, имеет вид (центр пузырька неподвижен).

$$\rho r\ddot{r} + \frac{3}{2}\rho\dot{r}^2 = p - \frac{2\sigma}{r} - p_0 - \gamma\eta\frac{\dot{r}}{r}, \quad (16)$$

где $\rho$ — плотность жидкости; $\eta$ — коэффициент вязкости жидкости: $\gamma$ — численный коэффициент.

(Если опустить последний член справа в уравнении, то (16) переходит в точное уравнение для несжимаемой жидкости. Оно получается из уравнения Навье — Стокса, если последнее проинтегрировать по радиусу $R$ от $r$ до $\infty$ при условии $\operatorname{div} \mathbf{u} = 0$.)

При росте пузырька очень существенную роль играет поглощение тепла при испарении молекул внутрь полости и возникающее вследствие этого понижение температуры на границе*. (При деградации пузырька, сопровождающейся конденсацией,— картина обратная.). Поэтому полная система уравнений должна быть дополнена нестационарным уравнением теплопроводности в движущейся жидкости с физически ясными граничными условиями:

$$T\big|_{R\to\infty} \to T_0;\quad \frac{\partial T}{\partial R}\bigg|_{R=r} = \frac{\dot{n}q}{4\pi\lambda r^2}. \quad (17)$$

---

* В связи с проблемой роста закритических пузырьков этот вопрос рассматривался в работах [15] и [16].

здесь $q$ — скрытая теплота испарения; $\lambda$ — коэффициент теплопроводности жидкости.

Характерное время для распространения тепла в нашей задаче определяется величиной порядка $r^2/\chi$ ($\chi = \lambda/\rho c$) — коэффициент температуропроводности; $c$ — удельная теплоемкость жидкости). С другой стороны, время роста пузырька характеризуется величиной порядка $r/\dot{r}$. В интересующей нас области $r$, очень близких к $r_k$, $\dot{r}$ мало, в силу чего $r^2/\chi \ll r/\dot{r}$. Это позволяет в уравнении теплопроводности опустить производную от температуры по времени. Легко видеть, что в этом уравнении можно пренебречь и членом $\mathbf{u}\nabla T$, как величиной второго порядка малости ($\mathbf{u}$ в лучшем случае порядка $\dot{r}$, тогда как $\nabla T \sim \dot{n}$). Таким образом в рассматриваемой области $r$ уравнение теплопроводности сводится к виду

$$\Delta T = 0.$$

Решая это уравнение с граничными условиями (17) приходим к результату

$$T = T_0 - \frac{q}{4\pi\lambda}\frac{\dot{n}}{R}. \tag{18}$$

Из величин, фигурирующих в уравнениях (15) и (16), относительно малое изменение температуры существенно скажется только на величине $p_r$. Положим во всех остальных случаях $T = T_0$, а $p_r(T)$ преобразуем следующим образом:

$$p_r(T) = p_r(T_0) + d(T - T_0). \tag{19}$$

Фигурирующая в (19) величина $T$ есть температура на границе пузырька. Воспользовавшись (18), находим

$$p_r(T) = p_r(T_0) - \frac{dq}{4\pi\lambda}\frac{\dot{n}}{r}.$$

Подставим это значение в (15). После простых преобразований получаем:

$$\dot{n} = \frac{\pi\beta v_t r^2}{kT_0(1+\delta)}[p_r(T_0) - p], \tag{20}$$

где

$$\delta = \frac{\beta d q v_t r}{4\lambda k T_0}. \tag{21}$$

Подставим в (20) значение $p$, определенное из уравнения (16). Опуская член, содержащий $\dot{r}^2$, и учитывая, что

$$\ddot{r} = \dot{r}\frac{d\dot{r}}{dr},$$

находим

$$\dot{n} = \frac{\pi\beta v_t r^2}{kT_0(1+\delta)}\left\{p_r(T_0) - p_0 - \frac{2\sigma}{r} - \gamma\eta\frac{\dot{r}}{r} - \rho r\dot{r}\frac{d\dot{r}}{dr}\right\}.$$

Определим производную $d\dot{n}/dr$ в точке $r = r_k$. Принимая во внимание условие $v_0 \ll v$, после преобразований приходим к выражению:

$$\left(\frac{d\dot{n}}{dr}\right)_k = \frac{\pi\beta v_t r_k^2}{kT_0(1+\delta_k)}\left\{\frac{2\sigma}{r_k^2} - \frac{\gamma\eta}{r_k}\left(\frac{d\dot{r}}{dr}\right)_k - \rho r_k\left(\frac{d\dot{r}}{dr}\right)_k^2\right\} \tag{22}$$

$$\delta_k = \frac{\beta d q v_t r_k}{4\lambda k T_0}.$$

В соответствии с определением:

$$\dot{n} = \frac{1}{kT_0}\frac{d}{dt}\left(\frac{4}{3}\pi r^3 p\right).$$

Подставив $p$ из уравнения (16) и взяв производную по $r$, для левой части уравнения (22) получаем

$$\frac{4\pi r_k^2}{kT_0}\left(\frac{d\dot{r}}{dr}\right)_k\left\{p_0 + \frac{4}{3}\frac{\sigma}{r_k} + \frac{1}{3}\gamma\eta\left(\frac{d\dot{r}}{dr}\right)_k + \frac{1}{3}\rho r_k^2\left(\frac{d\dot{r}}{dr}\right)_k^2\right\}. \qquad (23)$$

Приравнивая (23) и правую часть (22), приходим к кубическому уравнению относительно $(d\dot{r}/dr)_k$:

$$\frac{1}{3}\rho r_k^2\left(\frac{d\dot{r}}{dr}\right)_k^3 + \left[\frac{1}{3}\gamma\eta + \frac{\beta v_t \rho r_k}{1+\delta_k}\right]\left(\frac{d\dot{r}}{dr}\right)_k^2 +$$

$$+\left[\frac{\beta v_t\gamma\eta}{4r_k(1+\delta_k)} + p_0 + \frac{4}{3}\frac{\sigma}{r_k}\right]\left(\frac{d\dot{r}}{dr}\right)_k - \frac{\beta v_t\sigma}{2(1+\delta_k)r_k^2} = 0, \qquad (24)$$

или, в безразмерном виде

$$\omega' z^3 + \frac{8}{9}\omega\left(1 + \frac{27}{32}\frac{\omega'}{\omega}\right)z^2 + \frac{2}{3}\left(\omega + \frac{3-b}{b}\right)z - \frac{1}{2} = 0. \qquad (24')$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$z = \left(\frac{d\dot{r}}{dr}\right)_k\frac{r_k(1+\delta_k)}{\beta v_t}; \qquad (25)$$

$$\omega = \frac{3}{8}\frac{\beta v_t\gamma\eta}{\sigma(1+\delta_k)}; \qquad (26)$$

$$\omega' = \frac{1}{3}\frac{\beta^2 v_t^2\rho r_k}{\sigma(1+\delta_k)^2} \qquad (27)$$

$$b = \frac{2\sigma}{r_k p_k}. \qquad (28)$$

Решение уравнения (24) (или (24')) дает возможность определить $(d\dot{n}/dr)_k$ в соответствии с (22), после чего нахождение $D_k$ (14), а вместе с ним и $J$ (12) (с учетом (13)), не представляет труда. При этом получаемый результат будет справедлив при любом соотношении всех четырех лимитирующих скорость роста пузырька факторов — вязкости, инерционности, скорости испарения и скорости подвода тепла.

3. Приведем здесь частное решение, соответствующее случаю, когда инерционными членами можно пренебречь. (О соответствующих критериях см. ниже.) При этом, уравнение (24) сводится к виду:

$$z^2 + \frac{3}{4}\frac{1}{\omega}\left(\omega + \frac{3-b}{b}\right)z - \frac{9}{16}\frac{1}{\omega} = 0. \qquad (29)$$

Решив это уравнение с учетом очевидного неравенства $z > 0$ и подставив найденное значение в (22), после преобразований получаем

$$\left(\frac{d\dot{n}}{dr}\right)_k = 12\frac{\pi\beta v_t\sigma}{kT_0(1+\delta_k)}\frac{1}{b}\frac{1}{\left(\omega + \frac{3+b}{b}\right) + \sqrt{\left(\omega + \frac{3-b}{b}\right)^2 + 4\omega}}. \qquad (30)$$

Выражение для коэффициента диффузии находим, подставляя (30) в (14). Используя получающийся результат и проведя вычисление интеграла в знаменателе (12) при помощи метода скорейшего спуска, приходим к следующему выражению для $J$

$$J \simeq 3N_0 \frac{\beta v_t}{(1+\delta_k)} \sqrt{\frac{\sigma}{kT_0}} \frac{1}{b} \frac{1}{\left(\omega + \frac{3+b}{b}\right) + \sqrt{\left(\omega + \frac{3-b}{b}\right)^2 + 4\omega}} e^{-\frac{1}{3}\varkappa}, \quad (31)$$

где

$$\varkappa = \frac{4\sigma r_k^2}{kT_0}. \quad (32)$$

Рассмотрим случай $\omega \gg 1$. Преобразуя (31), получаем

$$J \simeq 4N_0 \frac{\sigma}{\gamma\eta} \sqrt{\frac{\sigma}{kT_0}} \frac{1}{b\left(1 + \frac{3}{b\omega}\right)} e^{-\frac{1}{3}\varkappa}. \quad (33)$$

Если $3/b\omega \ll 1$, что соответствует заметному перегреву или отрицательному значению $p_0$, то (33) сводится к виду

$$J \simeq 4N_0 \frac{\sigma}{\gamma\eta} \sqrt{\frac{\sigma}{kT_0}} \frac{1}{b} e^{-\frac{1}{3}\varkappa}. \quad (34)$$

Можно показать, что при этом критерий, определяющий справедливость пренебрежения инерционными членами, записывается как

$$\frac{\omega'}{\omega^2} \ll 1. \quad (35)$$

Таким образом при соблюдении (35), а также условий

$$\omega \gg 1, \quad \omega \gg \frac{3}{b},$$

лимитирующим фактором для кинетики кипения является вязкость жидкости.

Если

$$\frac{3}{b} - 1 \gg \omega,$$

что в принципе может иметь место только при положительных и ограниченных отрицательных значениях $p_0$ $(b < 3)$, то при любых значениях $\omega$ выражение для $J$ (31) становится равным

$$J \simeq \frac{1}{2} N_0 \frac{\beta v_t}{1+\delta} \sqrt{\frac{\sigma}{kT_0}} e^{-\frac{1}{3}\varkappa}. \quad (36)$$

Критерий, аналогичный (35), при этом будет иметь следующий вид:

$$\omega' \left(\frac{b}{3-b}\right)^2 \ll 1 \quad (b < 1{,}5); \quad \omega' \left(\frac{b}{3-b}\right)^3 \ll 1 \quad (3 > b > 1{,}5). \quad (37)$$

Из вида (37) следует, что эти неравенства, во всяком случае, будут выполняться при достаточно малом $b$.

В рассматриваемом случае, если только $\delta_k \ll 1$, скорость кипения лимитируется скоростью испарения жидкости. При $\delta_k \gg 1$ определяю-

щим является процесс подвода тепла к пузырьку. В этом последнем случае (36) сводится к выражению:

$$J \simeq 2N_0 \frac{\lambda k T_0}{d q r_k} \sqrt{\frac{\sigma}{kT_0}}\, e^{-\frac{1}{3}\frac{\Phi}{\varkappa}}. \tag{38}$$

[Величина $d$ (19) легко определяется, если известна зависимость упругости пара над плоской поверхностью от температуры $p_\infty(T)$.]

При $b \leqslant 3$ выражение (36) с $\delta_k \leqslant 1$ совпадает с соответствующим выражением, найденным Дерингом (см. [8, 9]). Такое совпадение имеет ясный смысл, поскольку Деринг принимал во внимание только скорость испарения, а неточность в определении $R$ при $b \leqslant 3$ практически не сказывается.

Отметим, что другое предельное выражение для $J$ (34) имеет тот же характер зависимости от коэффициента вязкости, что и в работе Я. Б. Зельдовича [5]. Этот результат тоже очевиден, ибо Я. Б. Зельдович рассматривал случай $b \gg 1$, не принимая во внимание ни процесс испарения в полость, ни процесс понижения температуры с ростом пузырька.

## Выводы

1. Исследован вопрос о кинетике кипения чистой жидкости при произвольном значении параметров жидкости. Рассмотрение опирается на метод Я. Б. Зельдовича.

2. Приняты во внимание все основные факторы, лимитирующие скорость роста пузырька: вязкость, инерционность, скорость испарения в полость и скорость подвода тепла к поверхности полости.

3. Приведены, в частности, конечные формулы для случая, когда можно пренебречь влиянием инерционных членов. При этом, если $2\sigma/r_k p_k \leqslant 3$ и определяющую роль играет скорость испарения в полость, конечный результат переходит в выражение, совпадающее с найденным Дёрингом.

Поступила
6.IV.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Volmer, A. Weber, Z. phys. Chem., 119, 277, 1926.
2. L. Farkas, Z. phys. Chem., 125, 236, 1927.
3. H. Volmer, H. Flood, Z. phys. Chem., 170, 273, 1934.
4. R. Becker, W. Döring, Ann. Physik, 24, 719, 1935.
5. Я. Б. Зельдович, Ж. экспер. и теор. физ., 12, 525, 1942.
6. J. Turnbull, J. Fisher, J. Chem. Phys., 17, 7, 1949.
7. H. Eyring, J. Chem. Phys., 3, 107, 1935; С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций ГНИ1, М., 1948.
8. W. Döring, Z. phys. Chem., 36, 37, 1937, 38, 292, 1938.
9. H. Volmer, Kinetik der Phasenbildung Verl-Steinkopff, Dresden, 1939.
10. S. Takagi, J. Appl. Phys., 24, 1453, 1953.
11. G. Martelli, Nuovo Cimento 12, 250, 1954.
12. L. Bertranza G. Martelli, Nuovo Cimento, 1, 324, 1955.
13. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд-во АН СССР, 1948.
14. R. Fürth, Proc. Cambridge Philos. Soc., 37, 252, 1941.
15. M. Plesset, S. Zwick, J. Appl., Phys. 23, 95, 1952; 25, 493, 1954.
16. H. Forster, N. Zuber, J. Appl. Phys., 25, 479, 1954.

## ON THE KINETICS OF BOILING

*Yu. Kagan (Moscow)*

S u m m a r y

A kinetic study has been made of the boiling of liquids with arbitrary parameters. The treatment is based on Zel'dovich's method. Account has been made of all the basic factors limiting the rate of bubble growth: viscosity, inertia, rate of vaporization in voids and rate of heat supply to the surface of the void.

In particular the resultant formulas are presented for the case when the effect of inertia terms may be neglected. Then, provided $\frac{2\sigma}{r_k p_k} \ll 3$, and the determinative part is played by the rate of vaporization into the void these formulas change to an expression coinciding with that given by Döring.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРПОЛИРУЮЩЕГО ПОЛИНОМА ЭРМИТА ДЛЯ ПЕРЕДАЧИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

## I. КРИТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

*Ш. Д. Заалишвили*

В физической химии часто встречаются случаи, когда теория определяет значения функции и ее производных на краях определенного интервала, но не определяет значений этой функции внутри него. Известны, например, значения химического потенциала в двойных растворах в двух точках: при нулевой концентрации и при концентрации в критической точке. Известны также производные от химического потенциала по концентрации в этих точках. Тогда выявление зависимости химического потенциала от концентрации во всей области между указанными точками можно решить, если воспользоваться интерполирующим полиномом Эрмита [1].

Применение полинома Эрмита, однако, не ограничивается этим примером. Для газа теория устанавливает зависимость между давлением газа $P$ и его плотностью $\rho$, а также зависимость производных от давления по плотности в окрестности $\rho = 0$. При критической температуре теория устанавливает зависимость производных от давления по плотности в критической точке. Поэтому в настоящей статье сделана попытка применить полином Эрмита для вычисления критического коэффициента $P_cV_c/RT_c$ чистых веществ.

В литературе отсутствует точное и вместе с тем простое уравнение для критического коэффициента. Использование уравнения состояния в вириальной форме, содержащего второй и третий вириальные коэффициенты, не дает удовлетворительных результатов: по этому уравнению критический коэффициент $P_cV_c/RT_c$ получается, в противоречии с опытом, равным $\frac{1}{3}$ для всех веществ [2].

Гуггенхейм [3] рассмотрел вопрос о числе вириальных коэффициентов, необходимых для выражения изотермы простого газа типа азота или аргона, в частности, для критической температуры. Он предложил, как один из лучших вариантов, уравнение состояния Оннеса, содержащее второй, третий и пятый вириальные коэффициенты. Это снова дает для критического коэффициента постоянное значение 0,293, хорошо согласующееся с экспериментальными значениями для азота и аргона, но не согласующееся с экспериментальными значениями для других веществ, например аммиака или водяного пара. Поэтому нам представляется полезным дать общее решение этой проблемы при помощи полинома Эрмита.

Предположим, что уравнение критической изотермы $P - V$ таково, что

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T_c} = f(\rho). \tag{1}$$

Когда плотность газа стремится к нулю, справедливым становится уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом (на моль газа):

$$P = RT\,[\rho + B(T)\,\rho^2], \tag{2}$$

где $B(T)$ — второй вириальный коэффициент.

Из уравнения (2) следует, что

$$f(0) = RT_c; \quad f'(0) = 2RT_c B(T_c). \tag{3}$$

С другой стороны, известно, что

$$f(\rho_c) = 0; \quad f'(\rho_c) = 0. \tag{4}$$

Условия (3) и (4) позволяют интерполировать функцию $f(\rho)$ полиномом Эрмита [4], который принимает значения функции $f(\rho)$ и значения производной этой функции $f'(\rho)$ в точках $\rho = 0$ и $\rho = \rho_c$.

Построив полином Эрмита * и проинтегрировав его по $\rho$, получим уравнение для критической изотермы:

$$P = P_c + \frac{R_1 T_c}{3\rho_c^2}(\rho - \rho_c)^3 +$$

$$+ \frac{2RT_c}{\rho_c^2}\left[\frac{1}{\rho_c} + B(T_c)\right]\left[\frac{\rho(\rho - \rho_c)^3}{3} - \frac{(\rho - \rho_c)^4}{12}\right]. \tag{5}$$

Когда плотность газа равна нулю, то и давление его тоже равно нулю. Из уравнения (5) мы тогда получаем простое выражение для критического коэффициента

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{1}{2} + \frac{B(T_c)}{6V_c}. \tag{6}$$

Уравнение критической изотермы (5) гораздо проще, чем эмпирическое уравнение Мейерса [5]. Хотя последнее уравнение точно выражает данные $P - V$ при критической температуре, но оно содержит интеграл, который приходится вычислять графически в каждом отдельном случае.

Для проверки уравнения (6) составлена табл. 1 согласно экспериментальным данным критических параметров [6] и вторых вириальных коэффициентов газов [7].

Таблица 1

**Критический коэффициент чистых веществ**

| Вещество | $P_c$, *атм* | $V_c$, *см³/моль* | $T_c$, °K | $-B(T_c)$, *см³/моль* | $P_cV_c/RT_c$ эксп. | $P_cV_c/RT_c$ выч. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Гелий | 2,26 | 57,8 | 5,3 | 60 | 0,300 | 0,327 |
| Неон | 26,9 | 41,7 | 44,5 | 43,8 | 0,307 | 0,325 |
| Аргон | 48,0 | 75,2 | 151 | 81 | 0,291 | 0,321 |
| Водород | 12,8 | 65,0 | 33,3 | 65 | 0,304 | 0,333 |
| Азот | 33,5 | 90,1 | 126,2 | 94 | 0,291 | 0,326 |
| Кислород | 50,1 | 78 | 154,8 | 84 | 0,308 | 0,321 |
| Метан | 45,8 | 99,0 | 191,1 | 111 | 0,289 | 0,313 |
| Этан | 48,2 | 148 | 305,5 | 180 | 0,284 | 0,297 |
| Пропан | 42 | 200 | 370 | 261 | 0,277 | 0,283 |
| н-Бутан | 37,5 | 255 | 425,2 | 322 | 0,274 | 0,290 |
| н-Пентан | 33,5 | 311 | 469,8 | 410 | 0,269 | 0,280 |
| н-Гептан | 27 | 426 | 540,2 | 591 | 0,259 | 0,269 |
| Аммиак | 111,3 | 72,5 | 405,5 | 112 | 0,242 | 0,243 |
| Фтористый метил | 58 | 113 | 317,8 | 179,5 | 0,251 | 0,235 |
| Хлористый » | 65,9 | 143 | 416,3 | 187 | 0,276 | 0,282 |
| Углекислый газ | 72,9 | 94 | 304,2 | 123 | 0,274 | 0,282 |
| Закись азота | 71,7 | 96,3 | 309,7 | 149 | 0,272 | 0,242 |
| Окись » | 64 | 58 | 180 | 76,5 | 0,251 | 0,280 |
| Вода | 218,3 | 56 | 647,4 | 81 | 0,230 | 0,259 |

* О методах построения полиномов Эрмита см. [4].

Как видно из таблицы, не получилось вполне удовлетворительног совпадения между экспериментальными и вычисленными значениями кри тического коэффициента, но уравнение (6) лучше передает опытные дан ные, чем уравнение Раулинсона, несмотря на то что последнее содержи и третий вириальный коэффициент.

Представляет интерес решить ту же самую задачу с учетом третьег вириального коэффициента.

Построив полином Эрмита для этого случая, получаем следующе выражение для критического коэффициента:

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{5} + \frac{3B(T_c)}{10V_c} + \frac{C(T_c)}{10V_c^2} \,. \qquad (7$$

Значения $C(T_c)$, необходимые для проверки уравнения (7), вычислен нами из уравнения состояния, составленного Мейерсом [5].

Таблица 2

**Критический коэффициент чистых веществ**

| Вещество | $P_c$, *атм* | $V_c$, *см³/моль* | $T_c$, °K | $-B(T_c)/V_c$ | $C(T_c)/V_c^2$ | $P_cV_c/RT_c$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | эксп. | выч. |
| Гелий | 2,26 | 57,8 | 5,3 | 1,038 | 0,108 | 0,300 | 0,300 |
| Кислород | 50,1 | 78 | 154,8 | 1,077 | 0,413 | 0,308 | 0,318 |
| Метан | 45,8 | 99,0 | 191,1 | 1,121 | 0,463 | 0,289 | 0,310 |
| Этан | 48,2 | 148 | 305,5 | 1,216 | 0,488 | 0,284 | 0,284 |
| Пропан | 42 | 200 | 370 | 1,305 | 0,526 | 0,277 | 0,262 |
| *н*-Бутан | 37,5 | 255 | 425,2 | 1,263 | 0,548 | 0,274 | 0,276 |
| *н*-Гептан | 27 | 426 | 540,2 | 1,387 | 0,695 | 0,259 | 0,253 |
| Углекислый газ | 72,9 | 94 | 304,2 | 1,308 | 0,553 | 0,274 | 0,263 |
| Вода | 218,3 | 56 | 647,4 | 1,446 | 0,896 | 0,230 | 0,256 |

Как видно из табл. 2, совпадение между экспериментальными и вычисленными значениями критического коэффициента получилось вполне удовлетворительное.

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность И. Р. Кричевскому за предложение решить изложенную выше задачу при помощи полинома Эрмита.

## Выводы

Использование полинома Эрмита для вычисления критического коэффициента чистых веществ приводит к хорошему совпадению экспериментальных и вычисленных значений

Горьковский политехнический институт им. А. А. Жданова

Поступила 13.IV.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский, Докл. АН СССР,' 78, 311, 1951.
2. J. S. Rowlinson, J. Chem. Phys., 19, 831, 1951.
3. E. A. Guggenheim, Rev. Pure a Appl. Chem., 3, 1, 1953.
4. В. Л. Гончаров, Теория интерполирования и приближения функций, Гостехиздат, М., 1934.
5. C. H. Meyers, J. Res. Nat. Bur. Standards, 29, 157, 1942.
6. K. A. Kobe, R. E. Lynn, Chem. Rev., 52, 117, 1953.
7. Ш. Д. Заалишвили, Успехи химии, 24, 759, 1955.

## THE APPLICATION OF HERMIT'S INTERPOLATION POLYNOMIAL TO DESCRIBE PHYSICO-CHEMICAL DATA

*C. D. Zaalishvili (Gorkiĭ)*

Summary

The use of the Hermit polynomial for calculating the critical coefficient of pure substances gives good coincidence with experimental data.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 1

# О СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В РАСТВОРАХ ФЕНОЛА В ВОДЕ

*А. А. Беркенгейм*

В последнее время появился ряд работ по исследованию акустических свойств растворов. Изучение зависимости между акустическими свойствами жидких бинарных смесей представляет интерес для физико-химического анализа и позволяет получить некоторые сведения о межмолекулярных взаимодействиях.

В настоящей работе приводятся результаты исследований скорости распространения ультразвука в растворах фенол — вода. Характер изменения величины скорости распространения ультразвука с ростом температуры в феноле и воде совершенно различен: в феноле с ростом температуры она уменьшается, в воде — растет и затем проходит через максимум.

Скорость распространения ультразвука в чистом феноле для температур от 45 до 58° измерялась Л. Г. Мелконяном [1]. В растворах фенола в воде при одной температуре, в области концентраций от 1 до 8%, лежащих ниже области частичной растворимости, измерения проведены В. В. Тарасовым с сотрудниками [2]. Задачей данной работы явилось измерение скорости распространения ультразвука в феноле (для большего диапазона температур) и в растворах фенола в воде. Измерения проводились для температур и концентраций, лежащих ниже, внутри и выше области частичной растворимости. Для определения скорости ультразвука был использован оптический метод, основанный на эффекте дифракции света на ультразвуковых волнах. Сущность метода состоит в том, что при распространении звуковой волны в жидкости, в последней возникают уплотнения и разрежения. Пропускаемый перпендикулярно звуковой волне свет дает дифракционную картину. Наблюдая дифракционную картину и измеряя углы дифракции, можно измерить постоянную получающейся дифракционной решетки. Период ультразвуковой дифракционной решетки равен длине ультразвуковой волны. Определив длину волны звука и его частоту, можно найти скорость звука по уравнению

$$c = \lambda\nu,$$

здесь $c$ — скорость звука; $\lambda$ — длина звуковой волны; $\nu$ — частота.

Подробное описание метода и экспериментальной установки дано в статье автора [3].

Результаты измерений. Была исследована скорость распространения ультразвука в чистом феноле, в 5, 28, 40 и 47,7%-ных растворах фенола в воде. Результаты измерений (с точностью до 0,5%) приведены в таблице.

Как видно из таблицы, с ростом температуры скорость звука в феноле уменьшается. Уменьшение скорости ультразвука происходит по прямолинейному закону.

Результаты измерений скорости распространения ультразвука в 5%-ном растворе фенола в воде (таблица) показывают, что с ростом температуры скорость ультразвука в растворе возрастает, достигает максимального значения при 63° и при дальнейшем росте температуры начинает

Таблица 1

**Скорость распространения звука при различных температурах**

Фенол

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *t*, °С | 61,5 | 72,5 | 76,8 | 84,8 | 107 | 113 |
| *c*, *м/сек* | 1932 | 1361 | 1346 | 1321 | 1265 | 1247 |

5%-ный раствор фенола в воде

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *t*, °С | 29 | 45 | 48 | 52,5 | 54 | 63 | 70 | 71,5 |
| *c*, *м/сек* | 1514 | 1542 | 1544 | 1548 | 1550 | 1553 | 1552 | 1549 |

Верхний слой

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *t*, °С | 19 | 28,5 | 33 | 34,5 | 38,5 | 40 | 49,5 | 59 | 63,5 |
| *c*, *м/сек* | 1511 | 1526 | 1533 | 1537 | 1545 | 1542 | 1544 | 1543 | 1526 |

Нижний слой

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *t*, °С | 20 | 27 | 32,5 | 37 | 40 | 47 | 51 | 54 | 58 | 64 | 65 |
| *c*, *м/сек* | 1503 | 1485 | 1478 | 1466 | 1451 | 1448 | 1450 | 1446 | 1445 | 1453 | 1457 |

28%-ный раствор фенола

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *t*, °С | 70 | 73 | 74,5 | 78 | 92 | 96 |
| *c*, *м/сек* | 1477 | 1468 | 1470 | 1457 | 1417 | 1407 |

40%-ный раствор фенола

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *t*, °С | 66,5 | 68 | 76,5 | 78 | 80 | 82 | 87,5 |
| *c*, *м/сек* | 1460 | 1460 | 1439 | 1433 | 1427 | 1426 | 1411 |

47,7%-ный раствор фенола в воде

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *t*, °С | 68 | 73,4 | 78 | 83 | 93 |
| *c*, *м/сек* | 1440 | 1427 | 1413 | 1403 | 1373 |

уменьшаться. Изменение скорости звука в 5%-ном растворе очень близко к изменению скорости звука в воде, только максимальные значения скорости немного ниже, чем для воды, и соответствуют несколько более низкой температуре.

В области частичной растворимости была исследована скорость ультразвука в обоих слоях. С ростом температуры концентрация слоев изменяется: в верхнем слое увеличивается количество фенола, в нижнем — количество воды (одновременно с этим изменяется и объем слоев: объем нижнего слоя увеличивается, верхнего —уменьшается). Вследствие этого на изменение величины скорости ультразвука влияют два фактора: температура и концентрация. Характер зависимости скорости ультразвука от температуры для слоев различен.

В верхнем слое с ростом температуры скорость звука растет, проходит через максимум при 50°, а затем довольно быстро уменьшается до значения скорости ультразвука в критической точке растворимости. Возрастание скорости ультразвука связано с тем, что до некоторой температуры в слое содержится мало фенола, и преобладающим оказывается влияние воды. Начиная с 50°, количество фенола в воде с ростом температуры начинает довольно быстро возрастать, с другой стороны, уменьшается степень ассоциации молекул воды. Оба эти обстоятельства влияют на изменение знака температурного хода скорости звука.

В нижнем слое содержится больше фенола. На характер изменения скорости звука сначала преобладающее влияние оказывает фенол: скорость ультразвука с ростом температуры падает. Увеличение количества воды замедляет падение скорости ультразвука. При 56° температурный ход скорости ультразвука изменяет знак. Дальнейшее повышение температуры приводит к диссоциации существующих в растворе комплексов. В связи с этим начинает уменьшаться сжимаемость, а скорость звука начинает возрастать.

Возникновение диссоциации подтверждается изменением упругости

Таблица 2

**Зависимость разности давлений насыщенных паров над раствором фенола и над чистой водой от температуры**

| $t°C$ | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 66,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(p_1 - p_2)$ *мм* рт. ст. | −1,38 | −1,83 | −1,156 | −0,543 | −2,375 | −2,424 | −2,28 | −1,62 | +0,06 | +0,61 | + 2 |

насыщенных паров над раствором фенола. В таблице 2 приведена зависимость от температуры разности давлений насыщенных паров над раствором фенола и над чистой водой. Давление паров взято в области частичной растворимости фенола [4]. Как видно из таблицы, с ростом температуры давление над раствором делается ниже, чем над растворителем, что может быть объяснено комплексообразованием в растворе. Начиная с температуры 40°, комплексообразование уменьшается, а с 55° начинается диссоциация комплексов. Упругость паров над раствором делается выше, чем над чистым растворителем.

После критической температуры растворимости все растворы ведут себя единообразно: с ростом температуры скорость звука в них падает.

При одной и той же температуре раствора скорость звука в слое тем меньше, чем больше в нем фенола.

## Выводы

1. Проведены измерения скорости распространения ультразвука в феноле и в растворах фенола в воде при различных температурах.

2. Скорость распространения ультразвука в 5%-ном растворе фенола в воде растет с температурой, затем достигает максимума при 63° и далее снижается.

3. В области частичной растворимости измерена скорость распространения ультразвука в обоих слоях при различных температурах. Выше критической температуры растворимости измерена скорость распространения ультразвука в 28, 40 и 47,7%-ных растворах фенола в воде, и установлено, что с ростом температуры скорость звука в этих растворах уменьшается.

Поступила
21 IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Мелконян. Распространение ультразвука в бинарных смесях, образующих адитивные соединения и связь скорости ультразвука с другими физико-химическими свойствами жидкостей. Кандидатская диссертация. Ереванский политехнический институт, 1953.
2. В. В. Тарасов, В. П. Беринг, А. А. Сидорова, Ж. физ. химии, 8, 372, 1936.
3. А. А. Беркенгейм, Тр. Моск. авиац. ин-та, № 51, 47, 1955.
4. Техническая энциклопедия. Справочник физ.-хим. и технологич. величин. Гос. словарно-энциклопедическое издательство «Советская энциклопедия». Москва, 1931, т. VI, 68 стр.

ON THE VELOCITY OF ULTRASONIC WAVE PROPAGATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF PHENOL

*A. A. Berkengeim (Moscow)*

Summary

The velocity of ultrasonic waves in phenol and its aqueous solutions has been measured at various temperatures. The temperature dependence of the velocity in 5% aqueous phenol solution is close to that for pure water. Measurements have also been made at various temperatures in the partial solubility region. Determination of the velocity in 28%, 40% and 47.7% solutions at temperature above the critical solution temperature has shown that in these solutions the velocity decreases with increasing temperature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# О ПРИМЕНЕНИИ ТЕОРИИ ГРУПП В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

## I. УПРОЩЕНИЕ МЕТОДА ТЕОРИИ ГРУПП

*О. К. Давтян*

Применение теории групп в квантовой химии в основном связано с теорией возмущения и вариационным методом. Это объясняется тем, что большинство задач в области квантовой химии, независимо от применения различных квантово-химических методов (метод локализованных пар, метод молекулярных орбит и т. д.), в конечном счете сводится к решению посредством вариационного метода или метода теории возмущений. Одной из основных трудностей, возникающих при рассмотрении квантово-химических задач, является решение вековых уравнений больших степеней, которые или совершенно не поддаются решению, или их решение связано с большими математическими трудностями. Задача практически решается только в том случае, когда имеется возможность разложить вековой определитель на произведение определителей более низкого порядка. Применение теории групп для симметричных молекул (которые составляют подавляющее большинство молекул) в значительной степени упрощает весьма сложные квантово-химические задачи именно потому, что благодаря возможности разложения приводимых представлений на неприводимые появляется возможность разложить вековой определитель высшего порядка на определители низших порядков. Однако применение обычного метода теории групп в квантовой химии представляет трудную задачу; в общем случае это связано с весьма сложным математическим аппаратом. Задача еще осложняется тем, что в каждом отдельном случае требуется особый подход. Этими трудностями и объясняется тот факт, что при решении задач по квантовой химии очень редко прибегают к этому действенному методу. Поэтому нахождение всевозможных способов упрощения метода теории групп представляет большой научный и практический интерес.

В настоящей статье ставится задача показать теоретическую возможность упрощения указанного метода без всякой потери его строгости и точности.

### Симметризация исходной собственной функции

Так как одной из основных задач обычного метода теории групп является симметризация исходной собственной функции (т. е. разложение ее на составляющие, образующие базис непроводимых представлений симметрии рассматриваемой молекулы), то для понимания настоящей и дальнейших работ в этой области автор считает необходимым дать краткое изложение этого вопроса. При этом ряд из положений и выводов некоторых известных формул [1—3] в данном случае является оригинальным.

С и м м е т р и з а ц и я с п р и м е н е н и е м х а р а к т е р о в м а т р и ц. Пусть исходная волновая функция состояния, найденная различными квантово-химическими методами, представляет линейную комбинацию линейно независимых функций $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_\alpha, \ldots$, т. е.

$$\Psi = \sum c_\alpha \psi_\alpha. \qquad (1)$$

если задача решается методом теории возмущений, выражение (1) будет являться собственной функцией состояния нулевого приближения; если же применяется вариационный метод, то оно будет вариационной функцией с параметрами $c_\alpha$. В общем случае функции $\psi_\alpha$ не образуют базиса для неприводимых представлений группы симметрии данной молекулярной системы. Однако мы их можем представить в виде линейной комбинации собственных функций $\psi_\alpha^{(j)}$, относящихся к различным неприводимым представлениям $j$ данной группы, т. е.

$$\psi_\alpha = \sum_j c_j \psi_\alpha^{(j)}. \qquad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получим

$$\Psi = \sum_j \sum_\alpha c_{\alpha j} \psi_\alpha^{(j)}. \qquad (3)$$

Дальнейшая задача заключается в том, чтобы, исходя из собственных функций $\psi_\alpha$, образующих базис приводимого представления группы симметрии, найти собственные функции $\psi_\alpha^{(j)}$, образующие базис неприводимых представлений этой группы, не прибегая к определению элементов матриц неприводимых представлений.

Для общего случая считаем, что неприводимое представление $\Gamma_j$ встречается в приводимом представлении в $a_j$ раз, т. е. мы имеем $a_j$ собственных значений, относящихся к неприводимому представлению $\Gamma_j$. Общее число вырожденных собственных функций данного неприводимого представления $\Gamma_j$ зависит от его размерности $f_j$. В общем случае через линейную комбинацию этих функций можно выразить функцию $\psi_\alpha{}^{(j)}$:

$$\Psi_\alpha = \sum_{k=1}^{a_j} \sum_{l=1}^{f_j} c_{kl} \psi_{kl}^{(j)}. \qquad (4)$$

Здесь $\psi_{kl}{}^{(j)}$ — собственная функция, принадлежащая к $j$-му неприводимому представлению с числом измерений $f_j$ и кратностью $a_j$. Подставляя уравнение (4) в (2), будем иметь

$$\psi_\alpha = \sum_j \sum_{k=1}^{a_j} \sum_{l=1}^{f_j} c_{jkl} \psi_{kl}^{(j)}. \qquad (5)$$

Пусть $R$ — любая операция группы симметрии. Тогда

$$R\psi_{kl}^{(j)} = \sum_{m=1}^{f_j} \Gamma_j(R)_{ml}\, \psi_{km}{}^{(j)}, \qquad (6)$$

где $\Gamma_j(R)_{ml}$ — элементы матриц представления $\Gamma_j$.

Отсюда

$$R\psi_\alpha = \sum_j \sum_{k=1}^{a_j} \sum_{l=1}^{f_j} c_{jkl} \sum_{m=1}^{f_j} \Gamma_j(R)_{ml}\, \psi_{km}{}^{(j)}. \qquad (7)$$

Умножим последнее выражение на характер $i$-го неприводимого представления, т. е. на

$$\chi^{(i)}(R) = \sum_{t=1}^{f_i} \Gamma_i(R)_{tt},$$

и просуммируем по всем операциям группы; тогда

$$\sum_R \chi^{(i)}(R) R\psi_\alpha = \sum_j \sum_{k=1}^{a_j} \sum_{l=1}^{f_j} c_{jkl} \sum_{m=1}^{f_j} \sum_{t=1}^{f_i} \sum_R \Gamma_i(R)_{tt} \Gamma_j(R)_{ml} \psi_{km}^{(j)}. \quad (8)$$

Так как по известному соотношению ортогональности между неэквивалентными и неприводимыми представлениями группы

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{tt} \Gamma_j(R)_{ml} = \frac{g}{f_i} \delta_{ij} \delta_{tm} \delta_{tl}, \quad (9)$$

где $g$ — порядок группы, $f_i$ — размерность $i$-го представления.

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}, \quad \delta_{tm} = \begin{cases} 1, & t = m \\ 0, & t \neq m \end{cases}, \quad \delta_{tl} = \begin{cases} 1, & t = l \\ 0, & t \neq l \end{cases},$$

то при условии, что $i = j,\ t = m = l$,

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{tt} \Gamma_j(R)_{ml} = \frac{g}{f_j} \quad (10)$$

и, следовательно, в (8)

$$\sum_R \chi^{(j)}(R) R\psi_\alpha = \frac{g}{f_j} \sum_{k=1}^{a_j} \sum_{l=1}^{f_j} c_{kl} \psi_{kl}^{(j)}. \quad (11)$$

Принимая во внимание выражение (4), окончательно имеем

$$\psi_\alpha^{(j)} = \frac{f_j}{g} \sum_R \chi^{(j)}(R) R\psi_\alpha. \quad (12)$$

Посредством этой формулы легко определить $\psi_\alpha^{(j)}$, если известны характеры матриц $j$-го неприводимого представления данной группы. Их обычно берут из таблиц характеров неприводимых представлений точечных групп. Важно здесь отметить то, что для определения $\psi_\alpha^{(j)}$ нет необходимости знания элементов матриц неприводимых представлений, а достаточны данные их характеров.

С и м м е т р и з а ц и я ф у н к ц и й п р е о б р а з о в а н и е м п о д о б и я. В некоторых случаях удобно пользоваться симметризацией преобразованием подобия, если элементы матриц неприводимых представлений известны или, во всяком случае, они легко определяются.

Пусть имеются исходные функции $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$, которые образуют базис приводимого представления группы симметрии данной молекулы. Симметризированные функции, принадлежащие неприводимым представлениям этой же группы, обозначим через $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$. Представим этим системы функций в виде однострочных матриц:

$$\left.\begin{aligned} (\psi) &= (\psi_1 \psi_2 \ldots \psi_n), \\ (\varphi) &= (\varphi_1 \varphi_2 \ldots \varphi_n). \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Задача заключается в том, чтобы найти способ преобразования $(\psi)$ в $(\varphi)$. Допустим, что преобразующая матрица является унитарной матрицей $U$ и $R$ — любой элемент операции симметрии данной группы. Тогда

$$(\varphi) = (\psi) U, \ (\varphi') = (\psi') U \quad (14)$$

и

$$R(\psi) = (\psi') = (\psi) A_R, \quad (15)$$

$$R(\varphi) = (\varphi') = (\varphi) A'_R. \quad (16)$$

Последние выражения являются линейными преобразованиями функций $\psi$ и $\varphi$ под действием операций симметрии данной группы; $A_R$ — преобразующие матрицы исходных функций, принадлежащих приводимому представлению; $A'_R$ — преобразующая матрица симметризированных функций принадлежащих неприводимым представлениям.

Матрица $A'_R$ должна иметь клеточно-диагональную форму; ее элементы должны быть элементами неприводимых представлений соответствующей операции $R$.

Для определения зависимости между $A'_R$ и матрицами $A_R$ и $U$ умножим обе части уравнений (14) на $U^{-1}$; в результате имеем

$$(\psi) = (\varphi)\, U^{-1},\ (\psi') = (\varphi')\, U^{-1}.$$

Подставляя эти выражения в (15), получим

$$(\varphi')\, U^{-1} = (\varphi)\, U^{-1} A_R$$

и отсюда

$$(\varphi') = (\varphi)\, U^{-1} A_R U. \tag{17}$$

Таким образом, по (16) и (17)

$$A'_R = U^{-1} A_R U. \tag{18}$$

Согласно этому выражению, симметризованная (приведенная) матрица определяется преобразованием подобия с помощью унитарной матрицы $U$. Для решения задач либо должна быть известна унитарная матрица $U$, либо матрица $A'_R$. Что касается матриц $A_R$, то они определяются непосредственно путем преобразования данной молекулярной симметрии операции симметрии $R$.

Исходя из известных элементов и характеров неприводимых представлений данной группы, можем определить клеточно-диагональные матрицы $A'_R$, и затем по формуле (18) вычисляется $U$.

Допустим, что элементы неприводимых представлений и приводимого представления $\Gamma(R)$ даются в общей форме:

$$R = E,\ A,\ B,\ \ldots,\ P;$$

$$\Gamma_1(R)\,(\varepsilon_1)\,(\alpha_1)\,(\beta_1),\ \ldots,\ (\pi_1);$$

$$\Gamma_2(R)\,(\varepsilon_2)\,(\alpha_2)\,(\beta_2),\ \ldots,\ (\pi_2);$$

$$\Gamma_j(R)\,(\varepsilon_j)\,(\alpha_j)\,(\beta_j),\ \ldots,\ (\pi_j);$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\Gamma(R)\, A_E\, A_A\, A_B\ \ldots\ A_P,$$

где $R = E,\ A,\ B,\ \ldots,\ P$ — элементы операций данной группы; $E$ — элемент тождественной операции; $A_R = A_E,\ A_A,\ A_B,\ \ldots,\ A_P$ — элементы приводимого представления, представляющие собой матрицы преобразований под действием соответствующих операций симметрии $R$; а $(\varepsilon_j),\ (\alpha_j),\ \ldots,\ (\pi_j)$ — элементы неприводимых представлений. Так как приведенное представление можно получить в виде суммы:

$$\Gamma'(R) = \sum_j a_j \Gamma_j(R), \tag{19}$$

которая показывает, какие неприводимые представления входят в приводимые, то соответствующие приведенные матрицы $A'_R$ должны иметь сле-

дующие клеточно-диагональные формы:

$$\left.\begin{aligned} A'_A &= [a_1(\alpha_1)\, a_2(\alpha_2) \, \ldots \, a_j(\alpha_j) \ldots] \\ A'_B &= [a_1(\beta_1)\, a_2(\beta_2) \, \ldots \, a_j(\beta_j) \ldots] \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ A'_P &= [a_1(\pi_1)\, a_2(\pi_2) \, \ldots \, a_j(\pi_j) \ldots], \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

где $a_1, a_2, \ldots, a_j, \ldots$ — кратности неприводимых представлений. Они определяются по формуле:

$$a_j = \frac{1}{g} \sum_R \chi(R)\, \chi^{(j)}(R) = \frac{1}{g} \sum_{\beta=1}^{k} \chi^{(j)}(R_\beta)\, \chi^{(j)}(R_\beta)\, m_\beta. \qquad (21)$$

Здесь $g$ — порядок группы $\chi(R)$ и $\chi^{(j)}(R)$ — характеры приводимого и неприводимого представлений, $R_\beta$ — любая из операций в классе и $\chi(R_\beta)$ и $\chi^{(j)}(R_\beta)$ — соответствующие характеры приводимого и неприводимых представлений, $m_\beta$ — число элементов в классе (т. е. число матриц с одинаковыми характерами). Второе суммирование проводится по числу классов $k$.

Предположим для примера, что

$$a_1 = 2, \; a_2 = 1, \; a_3 = 2, \; a_4 = \ldots = a_P = 0;$$

тогда по (20)

$$A'_A = \begin{pmatrix} (\alpha_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (\alpha_1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (\alpha_2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (\alpha_3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (\alpha_3) \end{pmatrix}, \quad A'_B = \begin{pmatrix} (\beta_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (\beta_1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (\beta_2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (\beta_3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (\beta_3) \end{pmatrix}, \ldots$$

$$\ldots, \; A'_P = \begin{pmatrix} (\pi_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (\pi_1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (\pi_2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (\pi_3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (\pi_3) \end{pmatrix}.$$

Таким образом, определяя матрицы $A_R$ и $A'_R$, из уравнения (18) нетрудно вычислить унитарную матрицу $U$, которая, согласно (14), преобразует исходные функции ($\psi$) в ($\varphi$), т. е. производит симметризацию При вычислении элементов $U$ необходимо использовать ее свойства унитарности и также учесть условия равенства матриц.

### Основные положения упрощения метода теории групп в квантовой химии

Сущность идеи, на которой основывается возможность упрощения метода теории групп в квантовой химии, можно свести к следующим основным положениям:

1. Полная собственная функция общей системы в основном состоянии является инвариантной по отношению к преобразованиям операциями группы симметрии рассматриваемой молекулы.

2. Квантово-механическое распределение электронной плотности в замкнутых оболочках молекулы имеет такую же симметрию, как симметрия поля ядерного остова. Таким образом, если $\varphi_i$ — молекулярная орбита, то $\varphi_i^* \varphi_i$ для невырожденных орбит и $\Sigma \varphi_i^* \varphi_i$ для вырожденных

[и]меют симметрию ядерного поля. Здесь $\varphi_i^*$ является комплексно сопря[ж]енной с $\varphi_i$.

3. Наилучшая молекулярная орбита, представляющая собой линейную [ко]мбинацию атомных орбит, может быть только реальной. Поэтому по [вт]орому положению $\varphi_i^2$ для невырожденных орбит имеет симметрию ядер[но]го поля.

4. Так как симметрия ядерного поля инвариантна по отношению к [пр]еобразованию операциями группы симметрии рассматриваемой моле[ку]лы, то инвариантным должен быть и квадрат молекулярной орбиты $\varphi_i^2$.

В случае вырождения электрическое поле распределения вообще не [бу]дет иметь такой симметрии, как симметрия поля ядерного остова. [О]днако чтобы сохранить свойство правильной симметрии, можно пред[по]ложить, что все остальные функции $\Sigma' \varphi_l \varphi_l$ вырожденной системы [ус]реднены так, что каждый электрон движется в одинаковом поле.

Положения 1 и 3 строго были доказаны Роотааном [4] при рассмотре[ни]и другой задачи; положение 2 лежит в основе теории молекулярных [ор]бит, а положение 4 вытекает из теории точечных групп и является след[ст]вием положений 2 и 3.

Если $R$ есть любой элемент операций группы симметрии, к которой [от]носится рассматриваемая молекула, то согласно приведенным поло[ж]ениям

$$R\Phi = \Phi, \tag{22}$$

$$R\varphi^2 = \varphi^2, \tag{23}$$

[гд]е $\Phi$ — полная собственная функция основного состояния и $\varphi$ — молеку[ля]рная орбита. Выражения (22) и (23) являются математическими форму[л]ировками указанных положений.

Если в качестве метода для рассмотрения молекулярной системы при[м]еняется метод локализованных электронных пар, то собственная функ[ц]ия основного состояния может быть представлена в виде линейной ком[б]инации собственных функций канонических структур:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} c_i \Psi. \tag{24}$$

[П]оследнее выражение можно считать вариационной функцией с парамет[р]ами $c_i$. Вековое уравнение, соответствующее этой функции и определяю[щ]ее энергетические уровни, будет уравнением $n$-й степени.

Если применить соотношение (22) к (24), получим

$$R\Phi = \sum_{i=1}^{n} c_i R\Psi_i = \sum_{i=1}^{n} c_i \Psi_i. \tag{25}$$

[С]истему функций $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_n$ можно представить в виде однострочной матрицы $(\Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdots \Psi_n)$; тогда

$$R(\Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdots \Psi_n) = (\Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdots \Psi_n) A_R, \tag{26}$$

[г]де $A_R$ является квадратной матрицей $n$-го порядка, соответствующей [о]перации $R$. В большинстве случаев действие всех элементов операций $R$ [з]аключается во взаимном обмене эквивалентных функций. Поэтому в этих [с]лучаях каждая матрица будет содержать элементы, равные либо еди[н]ице, либо нулю; в каждой строке будет только один элемент, равный [е]динице, а остальные будут равны нулю. То же самое относится к каж[д]ому столбцу.

Допустим, что имеется следующая система собственных функ канонических структур $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$, т. е.

$$\Phi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + c_4\Psi_4 \qquad )$$

и пусть

$$R(\Psi_1\Psi_2\Psi_3\Psi_4) = (\Psi_1\Psi_2\Psi_3\Psi_4)A_R = (\Psi_2\Psi_3\Psi_1\Psi_4),$$

где

$$A_R = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Это значит, что

$$R\Phi = c_1\Psi_2 + c_2\Psi_3 + c_3\Psi_1 + c_4\Psi_4 \qquad ($$

и, согласно выражению (22),

$$c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + c_4\Psi_4 = c_1\Psi_2 + c_2\Psi_3 + c_3\Psi_1 + c_4\Psi_4. \qquad ($$

Так как в этом тождестве коэффициенты соответствующих функц должны быть равны, то

$$c_1 = c_2 = c_3 \qquad (3$$

и, следовательно,

$$\Phi = c_{\rm I}\Psi_{\rm I} + c_{\rm II}\Psi_{\rm II}, \qquad (3$$

где

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{\rm I} &= \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3, \quad \Psi_{\rm II} = \Psi_4, \\ c_{\rm I} &= c_1 = c_2 = c_3, \quad c_{\rm II} = c_4. \end{aligned}\right\} \qquad (3$$

Теперь вековое уравнение, соответствующее функции (31), будет уравн нием второй степени. Таким образом, в результате применения полож ния (22) вековое уравнение четвертой степени, соответствующее фун ции (28), превратилось в уравнение второй степени, соответствующ функции (31).

Для определения энергетических уровней молекулярных орбит м можем использовать выражение (23). Молекулярную орбиту можно вы разить через линейную комбинацию атомных орбит, т. е.

$$\varphi = \sum_{i=1}^{n} \psi_i, \qquad (3$$

где $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ — атомные орбиты. Систему этих орбит мы може представить в виде однострочной матрицы $(\psi_1\psi_2\ldots\psi_n)$. Тогда

$$R(\psi_1\psi_2\ldots\psi_n) = (\psi_1\psi_2\ldots\psi_n)A_R, \qquad (3$$

где $A_R$ — квадратная матрица.

Пусть имеется молекулярная орбита:

$$\varphi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5 \qquad (35$$

и пусть

$$R(\psi_1\psi_2\psi_3\psi_4\psi_5) = (\psi_1\psi_2\psi_3\psi_4\psi_5)A_R = (\psi_2\psi_4\psi_1\psi_3\psi_5),$$

е

$$A_R = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (36)$$

гда по выражению (23)

$$(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5)^2 = (c_1\psi_2 + c_2\psi_4 + c_3\psi_1 + c_4\psi_3 + c_5\psi_5)^2. \quad (37)$$

сюда первые равенства коэффициентов, т. е.

$$c_1 = c_2,\ c_2 = c_4,\ c_3 = c_1,\ c_4 = c_3 \qquad (38)$$

иводят к молекулярной орбите

$$\varphi = c_{\mathrm{I}}\Psi_{\mathrm{I}} + c_{\mathrm{II}}\Psi_{\mathrm{II}}, \qquad (39)$$

е

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{\mathrm{I}} &= \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4, & \Psi_{\mathrm{II}} &= \psi_5, \\ c_{\mathrm{I}} &= c_1 = c_2 = c_3 = c_4, & c_{\mathrm{II}} &= c_5 \end{aligned}\right\} \qquad (40)$$

вторые равенства коэффициентов, т. е.

$$c_1 = -c_2,\ c_3 = -c_4,\ c_3 = -c_1,\ c_4 = -c_2,\ c_5 = -c_5 \qquad (41)$$

ют молекулярную орбиту

$$\varphi = c'_{\mathrm{I}}\Psi_{\mathrm{I}} + c'_{\mathrm{II}}\Psi'_{\mathrm{II}}, \qquad (42)$$

е

$$\begin{aligned} \Psi'_{\mathrm{I}} &= \psi_1 + \psi_4, & \Psi'_{\mathrm{II}} &= \psi_2 + \psi_3. \\ c'_{\mathrm{I}} &= c_1 = c_4, & c'_{\mathrm{II}} &= c_2 = c_3. \end{aligned} \qquad (43)$$

ким образом, вековой определитель пятого порядка, отвечающий (35), злагается на два определителя второго порядка, соответствующих выкениям (39) и (42).

Здесь важно отметить, что для применения метода упрощения нет неходимости симметризации исходной функции, определения состава иводимого представления, применения теоремы о подборе матричных ементов и связанного с этим применения довольно сложной, а иногда опотливой, математической процедуры. Следует также отметить, что едложенный метод упрощения не может полностью заменить чрезвычайважного метода теории групп. Он может быть одной из форм применея метода теории групп.

В следующих сообщениях будут даны конкретные примеры вычислений рощенным методом и обычным сложным методом (для сравнения) рии групп.

## Выводы

1. Рассмотрены два способа симметризации исходной собственной нкции; дан строгий вывод основных выражений.

2. Показано, что применение метода теории групп в квантовой химии жет быть упрощено, исходя из следующих положений:

I. Полная собственная функция общей системы в основном состоянии ляется инвариантной по отношению к преобразованиям под действием ерации группы симметрии рассматриваемой молекулы.

II. Квантово-механическое распределение электронной плотн[ости]
в замкнутых оболочках молекулы имеет такую же симметрию, как сим[мет]
рия поля ядерного остова.

III. Наилучшая молекулярная орбита, представляющая собой ли[ней]
ную комбинацию атомных орбит, может быть только реальной.

IV. Квадрат молекулярной орбиты является инвариантным по отн[оше]
нию к преобразованиям операциями группы симметрии данной молек[улы].

3. Подвергая действию операции группы симметрии рассматрива[емой]
молекулы, приведенные положения позволяют найти всевозможные [то]
дественные выражения исходной вариационной функции. Посредством [этих]
тождеств определяются все возможные равенства коэффициентов ва[риа]
ционной функции $c_i$; это во всех случаях приводит к уменьшению веко[вого]
определителя. Во многих случаях результаты упрощения векового у[рав]
нения такие, как и в случае применения обычного метода теории гр[упп].

Одесский государственный
университет им. И. И. Мечникова

Поступила
17.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wigner, Gruppentheorie und ihr Anwendung auf die Quantenmechani[k der] Atomspektern. Braunschweig, 1931.
2. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИИЛ, [Мо]сква, 1948.
3. Э. Бауер, Введение в теорию групп и ее приложение в квантовой физике. ОН[ТИ] НКТП СССР, 1937.
4. C. C. I. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69, 1951.

---

## ON THE POSSIBILITY OF SIMPLIFYING THE GROUP THEORY METHOD IN QUANTUM CHEMISTRY. I

*O. K. Davtyan (Odessa)*

Summary

It has been shown that the application of the group theory method in quantum c[he]mistry may be simplified on the basis of the following assumptions:

I) The complete eigenfunction of the general system in the fundamental state is [in]variant with respect to transformations by symmetry group operations on the given m[o]lecule.

II) The quantum mechanical distribution of the electron density in closed sh[ells] of the molecule has the same symmetry as the nuclear residue field.

III) The best molecular orbital representing a linear combination of the atomic [or]bitals may only be real.

On performing symmetry group operations on the molecule under consideration, t[he] above principles enable one to obtain all possible identical expressions of the initial [va]riation function. With the aid of these identities all possible equalities of the variati[on] function coefficients are determined. In all cases this leads to a decrease in the secular d[e]terminant. The results from simplification of the secular equation are often the same [as] in the case of applying the ordinary group theory method.

As illustration the calculation is given of the energy of the six mobile electrons [in] the benzene molecule both by the localized electron pair and the molecular orbital m[e]thods. In both cases the data obtained and the degree of simplification of the secular equ[a]tion do not differ from those following from the application of the ordinary group theo[ry] method.

The method proposed is very simple and requires no special knowledge of represen[ta]tion theory, nor of other particular problems of group theory, necessary in applying t[he] ordinary method.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 1

# КОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА. II

*Л. И. Кришталик*

В предыдущей статье [1] мы рассмотрели некоторые возможные механзмы катодного выделения водорода. При этом мы учитывали, что при статочно больших катодных поляризациях энергия активации разряда агодаря своей конечной величине должна обратиться в нуль, и, следовально, скорость разряда перестанет зависеть от потенциала ($\alpha = 0$). едует, однако, учесть также и то обстоятельство, что конечной является энергия активации обратного процесса — низации; следовательно, при достаточно пожительном потенциале скорость ионизации него не зависит ($\beta = 0$). При этом энергия тивации разряда совпадает с тепловым эффекм данного процесса, и количественная зависмость скорости разряда от потенциала меется ($\alpha=1$). Такой процесс мы будем называть збарьерным.

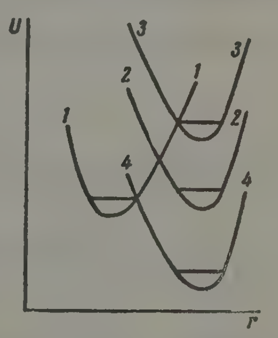



Рис. 1. Схема потенциальных кривых: *1* — адсорбированный атом H; *2* — ион $H_3O^+$ в области обычного разряда; *3* — ион $H_3O^+$ (при потенциале более отрицательном имеет место безактивационный разряд); *4* — ион $H_3O^+$ (при потенциале более положительном имеет место безбарьерный разряд)

Таким образом обычный процесс разряда $= 1/2$) может осуществляться лишь в некорой области потенциалов; в более отрицательной должен иметь место безактивационный зряд (и безбарьерная ионизация, $\alpha = 0$, $\beta =$ 1), а в более положительной — безбарьерный зряд (и безактивационная ионизация, $\alpha =$ 1, $\beta = 0$).

Аналогичные соображения применимы и к оцессам электрохимической десорбции и адрбции.

Изложенные выше выводы непосредственно текают также из обычной схемы потенциальх кривых (рис. 1).

Исходное уравнение для скорости разряда, не зависящее от допущей о величине $\alpha$, $\Delta H$ и $\Delta S$ активации, может быть записано в следущем виде:

$$\vec{i}_p = \varepsilon \frac{kT}{h} \varkappa \frac{\gamma^{\beta}_{H_3O^+}}{\gamma^{\neq}} \cdot 10^{15} \cdot 56^{-\beta} c^{\beta}_{H_3O^+} a^{\alpha}_{H_2O} p^{\alpha/2}_{H_2} (1-\theta) \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{1}{RT}\left[G^{\neq 0} - \beta G_1^{00} - \alpha G_2^{00} - \alpha\eta F + \beta\psi_1 F\right]\right\}. \quad (1)$$

ю вытекает из уравнения (5), (11), (14), (20) и (21) статьи [2]. Обоачения здесь и в дальнейшем аналогичны применявшимся ранее [1,2].

Выражая $G^{\neq 0}$ через энергию и энтропию активации и принимая для тропии активированного состояния данное М. И. Темкиным [3] соотошение $S = \beta S^{00}_{H_3O^+}$, можно получить выражение для скорости обычго разряда [2].

Для безактивационного разряда $\alpha = 0$, а активированное состоян совпадает с исходным состоянием для элементарного акта реакции, т. адсорбированным ионом $H_3O^+$ и электроном в металле ($G^{\neq 0} = G^{00}_{1s}$ $= G^{00}_1 + \Delta G^{00}_{a_{H_3O^+}}$). Отсюда

$$\vec{i}^{*}_{р} = \varepsilon \frac{kT}{h} \varkappa \frac{\gamma_{H_3O^+}}{\gamma^{\neq}} \cdot 10^{15} \cdot 56^{-1} c_{H_3O^+} (1-\theta) \exp\left[-\frac{\Delta G^{00}_{a_{H_3O^+}} + \psi_1 F}{RT}\right].$$

Для безбарьерного разряда ($\alpha = 1$) активированное состояние совпада с конечным, т. е. $G^{\neq 0} = G^{00}_{2s} = G^{00}_2 + \Delta G^{00}_{a_{H_2O}} + \Delta G^{00}_{a_H}$.

Учитывая, что $S^{00}_{H_s} \approx 0$, получаем

$$\vec{i}^{\#}_{р} = \varepsilon \frac{kT}{h} \frac{\varkappa}{\gamma^{\neq}} \cdot 10^{15} a_{H_2O} p^{1/2}_{H_2} (1-\theta) \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{1}{RT}\left[\Delta H_{a_{H_2O}} + \Delta H_{a_H} + T\left(\frac{1}{2} S^0_{H_2} - \Delta S^{00}_{a_{H_2O}}\right) - \eta F\right]\right\}. \quad ($$

Аналогично для электрохимической десорбции

$$\vec{i}_{э.\,д} = \varepsilon \frac{kT}{h} \varkappa \frac{\gamma^{\beta}_{H_3O^+}}{\gamma^{\neq}} \cdot 10^{15} \cdot 56^{-\beta} c^{\beta}_{H_3O^+} a^{\alpha}_{H_2O} p^{\alpha/2}_{H_2} \theta \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{1}{RT}\left[G^{\neq 0} - \beta G^{00}_1 - \Delta G^{00}_{a_H} - \alpha G^{00}_2 - \alpha\eta F + \beta\psi_1 F\right]\right\}; \quad ($$

$$\vec{i}^{*}_{э.\,д} = \varepsilon \frac{kT}{h} \varkappa \frac{\gamma_{H_3O^+}}{\gamma^{\neq}} \cdot 10^{15} \cdot 56^{-1} c_{H_3O^+} \theta \exp\left[-\frac{\Delta G^{00}_{a_{H_3O^+}} + \psi_1 F}{RT}\right]; \quad ($$

$$\vec{i}^{\#}_{э.\,д} = \varepsilon \frac{kT}{h} \frac{\varkappa}{\gamma^{\neq}} \cdot 10^{15} a_{H_2O} p^{1/2}_{H_2} \theta \times \quad ($$

$$\times \exp\left\{-\frac{1}{RT}\left[\Delta H_{a_{H_2O}} + \Delta H_{a_{H_2}} - \Delta H_{a_H} + T\left(\frac{1}{2} S^0_{H_2} - \Delta S^{00}_{a_{H_2O}} - S^{00}_{H_{2s}}\right) - \eta F\right]\right.$$

Уравнения (2) и (5) обсуждались нами ранее [1]*.

Особенностью безбарьерных процессов является независимость их ск рости от активности разряжающейся частицы — иона $H_3O^+$, ибо нормал ный рост скорости с повышением $a_{H_3O^+}$ полностью компенсируется сдви гом в положительную сторону равновесного скачка потенциал В уравнения (3) и (6) не входят также $\Delta G^{00}_{a_{H_3O^+}}$ и $\psi_1$-потенциал благодар компенсации их влияний на поверхностную концентрацию $H_3O^+$ и н энергию активации (тепловой эффект) элементарного акта разряда.

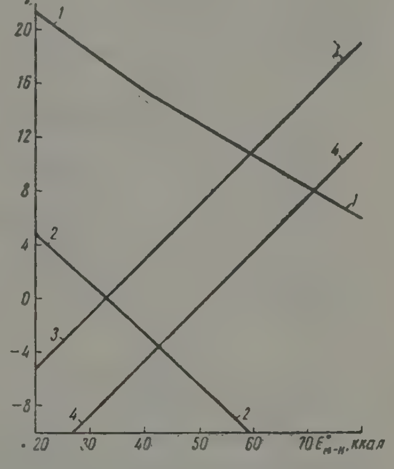
Границы областей разных типов процессов разряда и электрохими ческой десорбции представлены на рис. 2. Показанные на нем значени перенапряжения найдены как величины, при которых сравниваются зн

---

* В соответствующих уравнениях в [1] вместо $\Delta G^{00}_{a_{H_3O^+}}$ стоит $\Delta H_{a_{H_3O^+}}$, так ка при выводе было принято $S^{\neq 0} = \beta S^{00}_{H_3O^+} = S^{00}_{H_3O^+}$ (поскольку $\beta = 1$) вместо правил ного $S^{\neq 0} = S^{00}_{H_3O^+_s}$. Правильные значения $K^{*}_{р}$ на порядок выше приведенных в [1 Соотношение $S^{\neq 0} = \beta S^{00}_{H_3O^+}$ обосновано для обычного разряда [3], но его примене ние к безактивационным, и особенно безбарьерным, процессам не является справе ливым.

ния соответствующих констант скоростей *. Последние взяты из [1], также рассчитаны по уравнениям (2), (3), (5) и (6). При этом принято, о энтропия адсорбированных молекул $H_2$, определяющаяся в основном жмолекулярными колебаниями, составляет $\sim 3$ э. е. Остальные величины ценены ранее [1,2].

Исходя из уравнений для скоростей разряда, электрохимической и талитической десорбции и обратных им реакций, можно рассчитать ационарные степени заполнения поверхности и плотности поляризующего ка и токов отдельных электродных акций. В [1] такой расчет был уществлен в предположении прос- й адсорбции атомов водорода. данной работе мы будем учитывать аимодействие адсорбированных атоов, пользуясь предложенной М. И. Темным [4] моделью поверхностного элек-




кс. 2. Границы областей 2 — безбарьерного — безактивационного разряда, 4 — безрьерной и 3 — безактивационной электромической десорбции. Катодная поляризация считается положительной. $\eta' = \eta F / 2RT = \eta / 0{,}118$

ронного газа. Кинетические уравнения для этой модели [5] близки к уравениям для неоднородной поверхности или для других вариантов взаиодействия адсорбированных атомов [6] и имеют следующий вид:

$$\left.\begin{aligned}
&\vec{i}_{\text{р}}^{\#} = K_{\text{р}0}^{\#}\cdot 10^{2\eta'}(1-\theta)\,e^{-f\theta}, && \\
&\overleftarrow{i}_{\text{р}}^{\#} = (K_{\text{р}0}^{\#}/q_0)\,\theta; && \text{(а)}\\
&\vec{i}_{\text{р}} = K_{\text{р}0}\cdot 10^{\eta'}(1-\theta)\,e^{-\alpha f\theta}, && \\
&\overleftarrow{i}_{\text{р}} = (K_{\text{р}0}/q_0)\cdot 10^{-\eta'}\theta e^{+\beta f\theta}; && \text{(б)}\\
&\vec{i}_{\text{р}}^{*} = K_{\text{р}0}^{*}(1-\theta), && \\
&\overleftarrow{i}_{\text{р}}^{*} = (K_{\text{р}0}^{*}/q_0)\cdot 10^{-2\eta'}\theta e^{+f\theta}; && \text{(в)}
\end{aligned}\right\}\ (7)\ **$$

* Более точно определить граничные значения $\eta$ как такие, при которых достиается определенное расположение потенциальных кривых (рис. 1). Рассчитанные таим образом величины не совпадают с данными рис. 2, что обусловлено различным начением предэкспоненциального множителя для безбарьерного, обычного и безакивационного процессов. Вероятно, что переход от одного значения $\alpha$ к другому просходит постепенно, и кривые $\lg i$ (при $\theta = \text{const}$) — $\eta$ представляют собой не две ересекающиеся прямые, а обладают более сложной формой. В рамках нашего прилиженного расчета мы остановились на упрощенной прямолинейной зависимости, оскольку она наиболее простым путем дает приемлемые значения плотностей тока, оответствующих переходу от одного процесса к другому.

** При расчетах в уравнения (7) и (8) вносилась небольшая поправка, учитыающая изменение $\Delta H_{a_{H_2O^+}}$ при изменении энергии связи М — Н [2].

$$\left.\begin{aligned}
&\left.\begin{aligned}\vec{i}^{\#}_{\text{э.д}} &= K^{\#}_{\text{э.д}0}\cdot 10^{2\eta'}\theta e^{+f\theta},\\ \overleftarrow{i}^{\#}_{\text{э.д}} &= K^{\#}_{\text{э.д}0} q_0' (1-\theta);\end{aligned}\right\} \quad (а)\\
&\left.\begin{aligned}\vec{i}_{\text{э.д}} &= K_{\text{э.д}0}\cdot 10^{\eta'}\theta e^{+\alpha f\theta},\\ \overleftarrow{i}_{\text{э.д}} &= K_{\text{э.д}0} q_0'\cdot 10^{-\eta'}(1-\theta)\, e^{-\beta f\theta},\end{aligned}\right\} \quad (б)\\
&\left.\begin{aligned}\vec{i}^{*}_{\text{э.д}} &= K^{*}_{\text{р}0}\theta,\\ \overleftarrow{i}^{*}_{\text{э.д}} &= K^{*}_{\text{р}0} q_0\cdot 10^{-2\eta'}(1-\theta)\, e^{-f\theta};\end{aligned}\right\} \quad (в)
\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\left.\begin{aligned}\vec{i}_{\text{кат}} &= K_{\text{кат}0}\theta^2 e^{2f\theta},\\ \overleftarrow{i}_{\text{кат}} &= K_{\text{кат}0} q_0^2 (1-\theta)^2;\end{aligned}\right\} \quad (а)\\
&\left.\begin{aligned}\vec{i}_{\text{кат}} &= K'_{\text{кат}0}\theta^2 e^{\frac{1}{4}f\theta},\\ \overleftarrow{i}_{\text{кат}} &= K'_{\text{кат}0} q_0^2 (1-\theta)^2 e^{-\frac{7}{4}f\theta}.\end{aligned}\right\} \quad (б)
\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Здесь индекс нуль указывает, что соответствующие значения отно сятся к нулевому заполнению поверхности, $q_0 = \theta_0 / 1 - \theta_0$, где $\theta_0$ — равнс весное заполнение поверхности без учета взаимодействия адсорбиро ванных атомов, $f = C / RT$, где $C$ — величина, определяющая снижени энергии связи по мере заполнения поверхности ($E_{\text{М—Н}} = E^0_{\text{М—Н}} - C\theta$). По смыслу гипотезы М. И. Темкина [4], величина $C$ должна быт практически одинакова для всех металлов. В дальнейших расчета принято $C = 10$ *ккал* (экспериментальные данные колеблются в преде лах 7—16 *ккал* [4,7]).

Расчет проведен в двух вариантах. В первом из них $\vec{i}_{\text{кат}}$ определял ся по уравнениям, выведенным в предположении совершенно беспоря дочного распределения атомов Н на поверхности металла [уравнения (7) статьи [1] и (9а) настоящей работы]. Во втором варианте это предполо жение сохранялось для металлов с большей теплотой адсорбци водорода (см. [1]), а для низкой $E_{\text{М—Н}}$ принималось, что скорост рекомбинации определяется скоростью поверхностной миграции атомо водорода [уравнения (12) [1] и (9 б); энергия активации миграции ≈ $\approx {}^1/_4 E_{\text{М—Н}}$].

Поскольку процессы разряда и электрохимической десорбции нару шают упорядоченное расположение атомов на поверхности, первый ва риант расчета может давать правильные результаты даже при низки $E_{\text{М—Н}}$. В некоторых случаях, особенно в области перехода от одног механизма к другому, следует ожидать соотношений, промежуточны между результатами обоих вариантов расчета. Следует отметить, чт в рамках модели поверхностного электронного газа вероятность процесс разряда (или электрохимической десорбции) для данной точки поверхност зависит в основном от суммарной степени заполнения, а не от характера расположения ближайших адсорбированных атомов.

На рис. 3 и 4 показаны границы областей с различным механизмом выделения водорода для первого варианта расчета и на рис. 5 и 6 для второго. Значения равновесных токов обмена разряда, электрохимиче ской и каталитической десорбции нанесены на рис. 7.

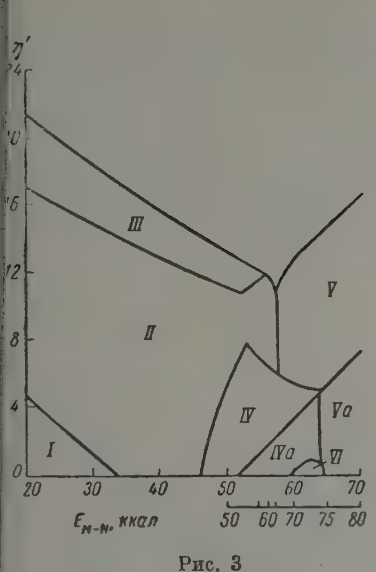



Рис. 3

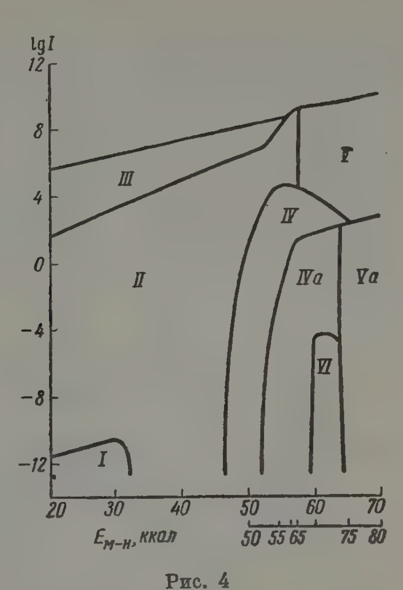



Рис. 4

Рис. 3. Области с различным механизмом выделения водорода. Первый вариант расчета. По абсциссе верхняя шкала соответствует значениям энергии связи при равновесном, а нижняя — при нулевом заполнении поверхности водородом. Обозначения см. в тексте

Рис. 4. Области с различным механизмом выделения водорода. Первый вариант расчета

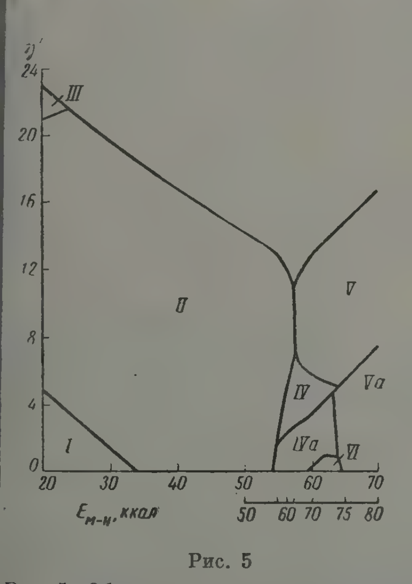



Рис. 5

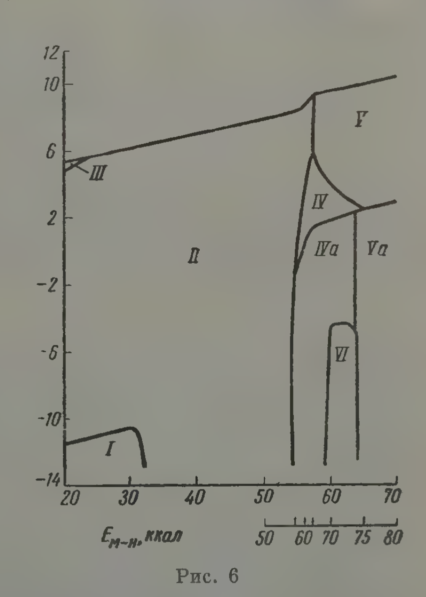



Рис. 6

Рис. 5. Области с различным механизмом выделения водорода. Второй вариант расчета

Рис. 6. Области с различным механизмом выделения водорода. Второй вариант расчета

Для небольших энергий связи при малых поляризациях скорость выделения водорода определяется безактивационным разрядом ($b = 0{,}06$ V, $\partial\eta/\partial$ pH $= \partial\eta/\partial\psi_1 = 0$) —область $I$ на рис. 3—6. Соответствующие ей очень низкие плотности тока экспериментально еще не изучены.

В широкой области плотностей тока имеет место обычный замедленный разряд с электрохимической десорбцией $II$ (безактивационной или обычной). При высоких перенапряжениях заметно удаление водорода путем каталитической рекомбинации ($III$). Верхние кривые рис. 3—6 указывают на появление предельного тока разряда (над областями $II$ и $III$) или электрохимической десорбции (над $IV$).

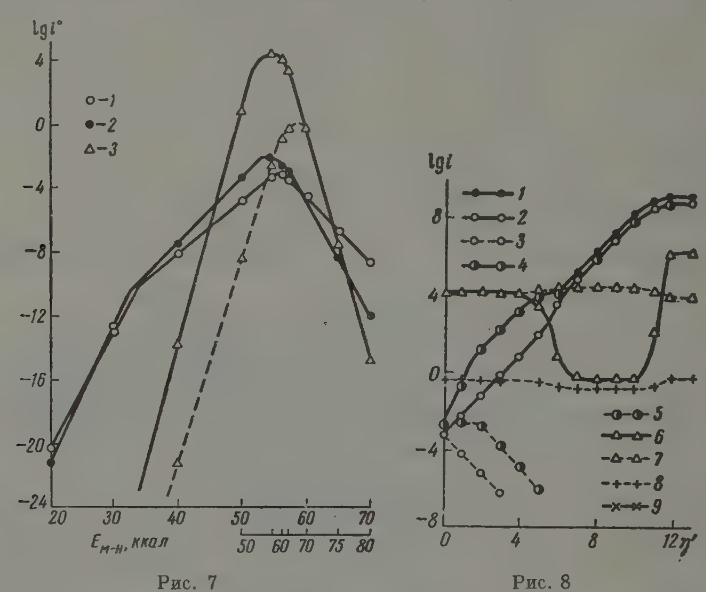



Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Равновесные значения токов обмена: $1 — i^0_{р}$; $2 — i^0_{э.\,д}$; $3 — i^0_{кат}$. Штриховой линией показан $i^0_{кат}$ для второго варианта расчета

Рис. 8. Плотности тока и степени заполнения при $E_{М—Н} = 60$ *ккал*: $1 — \vec{I}$; $2 — \vec{i}_{р}$; $3 — \overleftarrow{i}_{р}$; $4 — \vec{i}_{э.\,д}$; $5 — \overleftarrow{i}_{э.\,д}$; $6 — \vec{i}_{кат}$; $7 — \overleftarrow{i}_{кат}$; $8 — \theta$; $9 — (1 — \theta)$

Для средних значений энергии связи становится вероятным адсорбционно-электрохимический механизм, т. е. замедленная электрохимическая десорбция атома водорода, появившегося на поверхности электрода не путем разряда иона $H_3O^+$, а путем адсорбции из газовой фазы [1]. При этом в зависимости от значения $E_{М—Н}$ и $\eta$ электрохимическая десорбция является безбарьерной ($IVa$) или обычной ($IV$) (см. также рис. 8). Для адсорбционно-электрохимического механизма характерно появление в некоторых случаях предельного тока каталитической адсорбции, переходящего для высоких $E_{М—Н}$ в перегиб кривой. Области ниже предельного тока адсорбции отвечают степени заполнения поверхности, близкие к равновесным. При повышении поляризации адсорбционно-электрохимический механизм сменяется замедленным разрядом ($II$) или замедленной электрохимической десорбцией ($IV$).

Для высоких значений $E_{М—Н}$ вероятен замедленный разряд с каталитическим отводом ($VI$), причем $\vec{i}_{р} = \vec{i}_{кат} — \overleftarrow{i}_{кат}$ при $\vec{i}_{кат} \approx \overleftarrow{i}_{кат} \gg \vec{i}_{р}$ и практически равновесной степени заполнения, близкой к единице

$(1-\theta < 10^{-2})$. Этим область $VI$ отличается от $III$, для которой $\vec{i}_{кат} \gg \overleftarrow{i}_{кат}$ и $\theta \gg \theta_0$. Верхняя граница области $VI$ определяется тем, что ток безактивационной электрохимической десорбции, значительно быстрее растущий с потенциалом, чем ток разряда, сравнивается с последним по величине.

Близкие величины токов разряда, электрохимической десорбции и обратных им процессов и разная зависимость их от потенциала приводят к тому, что зависимость суммарного тока от потенциала может иметь сложный характер (рис. 9), причем для линейного участка кривых $\lg I - \eta$ значение коэффициента $b$ меняется в пределах области $VI$ от 0,02—0,03 V до 0,11—0,12 V.

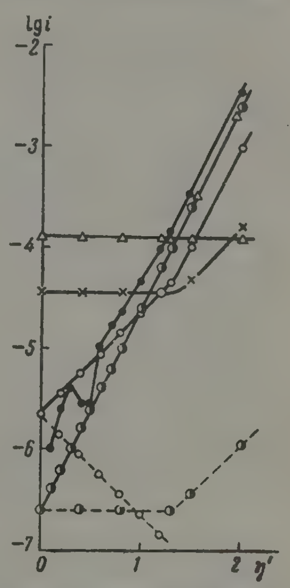


Рис. 9. Плотности тока и степени заполнения при $E_{М-Н} = 72{,}5$ *ккал*. Обозначения см. рис. 8

Для наиболее высоких значений $E_{М-Н}$ расчет указывает на механизм замедленной электрохимической десорбции — безбарьерной ($Va$) или обычной ($V$).

Следует отметить, что изменение в разумных пределах принятых в расчете значений констант в основном не меняет описанной выше качественной картины (исключения см. ниже). Аналогичный порядок величин получается и без учета взаимодействия атомов, если сравниваемые цифры относить к одинаковым значениям $E_{М-Н}$ при равновесном, а не нулевом заполнении. Поэтому небольшая неточность в оценке величины $C$ вряд ли имеет существенное значение.

Наш расчет, как и в [1], не выявил области, в которой скорость выделения водорода определялась бы скоростью каталитической рекомбинации. В рамках допущений, принятых в [1], такой механизм не мог осуществиться, ибо во всей области средних и высоких энергий связи ток обмена электрохимической десорбции значительно превышал ток обмена разряда. Учет возможности безбарьерной электрохимической десорбции сравнивает соответствующие токи обмена (рис. 7). Ток разряда может быть больше рассчитанного как из-за неточности в расчете, так и из-за сдвига $\psi_1$-потенциала в отрицательную сторону, что обычно имеет место в чистых растворах кислот. В случае, когда $\vec{i}_р > \vec{i}_{э.д}$, отвод водорода происходит по каталитическому механизму.

Скорость каталитической десорбции в данной области $E_{М-Н}$ рассчитана в предположении, что энергия активации равна теплоте рекомбинации. Это, по-видимому, завышает величину $\vec{i}_{кат}$, причем ошибка может быть особенно заметной для $E_{М-Н}$ порядка 50—60 *ккал*, для которых тепловой эффект мал. Если учесть это обстоятельство, то становится возможным, что $\vec{i}^{\,0}_р > \vec{i}^{\,0}_{кат} > \vec{i}^{\,0}_{э.д}$, т. е. становится возможной замедленная каталитическая десорбция. При этом $b = 0{,}03$ V при неупорядоченном расположении атомов на поверхности и приближается к 0,12 V, если скорость рекомбинации определяется поверхностной миграцией [5].

Указанные соотношения могут наблюдаться лишь при довольно высоких токах обмена, т. е. при значении постоянной $a$ порядка сотых долей вольта. При высоких плотностях тока может проявиться тенденция к предельному току каталитической десорбции с последующим переходом к электрохимическому удалению водорода.

| Материал катода | Экспериментальные значения постоянных | | Литература | $E^{\circ}_{М-Н}$ рассчитан. | Предполагаемый механизм выделения водорода | $E^{\circ}_{М-Н}$ экспер. и литература |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *a* | *b* | | | | |
| Pb | 1,56 | 0,11 | [8] | 25,5 | Замедленный разряд с электр. десорбц. (II) | — |
| Tl | 1,55 | 0,14 | [8] | 26 | То же | |
| Hg | 1,415 | 0,113 | [8] | 28,5 | » » | — |
| Cd | 1,40 | 0,12 | [8] | 29 | » » | — |
| Sn | 1,24 | 0,12 | [9] | 32,5 | » » | — |
| Zn | 1,24 | 0,12 | [8] | 32,5 | » » | — |
| Ag | 0,48—0,95 | 0,11—0,13 | [10—12] | 37,5—51 | » » | — |
| Cu | 0,77—0,81 | 0,11—0,12 | [8,13,14] | 43 | » » | — |
| Au | 0,55 | 0,10 | [14] | 49 | » » | — |
| Fe | 0,70—0,77 | 0,12 | [14,15] | 45 | » » | 68 [7,16,17] |
| Co | 0,6—0,7 | 0,14—0,15 | [18] | 45—48 | » » | 64 [17] |
| Ni | 0,51—0,63 | 0,09—0,14 | [12,19] | 47—50 | » » | 67 [7,16,17] |
| Mo | 0,25 | 0,04 | [9] | ~70 или ~75 | Безбарьерн. адс-эл. хим. (IVa) | |
| | | | | | Зам. разр. при θ≃1 и электрохим. десорбции | 72 [17] |
| | 0,67 | 0,10 | [14] | 73,5 | Зам. разряд с каталит. удалением (VI) | |
| W | 0,23 | 0,04 | [9] | ~70 или ~75 | Безбарьерн. адс.-эл. хим. (IVa) | |
| | | | | | Зам. разр. при θ≃1 и электрохим. десорбции | 74 |
| | 0,55—0,62 | 0,10—0,11 | [12,25] | 73 или | Зам. разр. с кат. удалением (VI) | [7,16,17] |
| | | | | 80—83 | Зам. электро химич. десорбция (V) | |
| | 0,43—0,44 | 0,06 | [25] | 73,5 | Безбарьерн. адс.-электрохим. (IVa) или безбарьерн. электрохим. десорбция (Va) | |
| Pt | 0,25—0,30 | 0,1—0,14 | [12,20] | 55—60 | Зам. разр. с электрохим. десорбц. (II) | |
| | 0,07—0,1 | 0,03 | [20] | ~60 | Зам. каталит. рекомб. | 65 |
| | 0,34 | 0,05 | [25] | 71,5 | Безбарьерн. адс.-эл. хим. (IVa) | [16,17] |
| Pd | 0,39 | 0,10 | [14] | 53 | Зам. разр. с электрохим. десорбц. (II) | 65 |
| | 0,16—0,28 | 0,12 | [21] | 55—65 | | [7,17] |
| Rh | 0,21 | 0,055 | [14] | 67 | Безбарьерн. адс.-электрохим. (IVa) | 65 [7,16,17] |

Из приведенных соображений вытекает, что путем изменения состава раствора можно было бы, снизив скорость разряда, перейти от замедленной рекомбинации к адсорбционно-электрохимическому механизму.

Оценка возможных значений парциальных токов обмена показывает, что замедленная рекомбинация возможна лишь для катодов с энергией связи с водородом, близкой к 60 *ккал*. При очень высоких степенях заполнения ($E_{М-Н} \geqslant 70$ *ккал*) скорость каталитической рекомбинации практически постоянна и, следовательно, не может определять зависимость тока от потенциала.

Адсорбция на электроде различных примесей неодинаково влияет на близкие по величине скорости разряда, безбарьерной электрохимической десорбции и каталитической рекомбинации (рис. 7), благодаря чему механизм выделения водорода на этих электродах может меняться в зависимости от способа подготовки электрода и раствора. Это замечание относится не только к $E_{M-H} \sim 60$ *ккал*, но и к более высоким энергиям связи. В частности, в отличие от результатов предыдущей статьи, в которой была указана возможность замедленного разряда при очень высоком заполнении поверхности ($b = 0{,}04$ V, $\partial\eta/\partial pH = 0{,}02$ V, $\partial\eta/\partial\psi_1 = 1$), в данном расчете соответствующая область не проявилась. Не исключена, однако, возможность ее появления в результате соответствующего изменения поверхности.

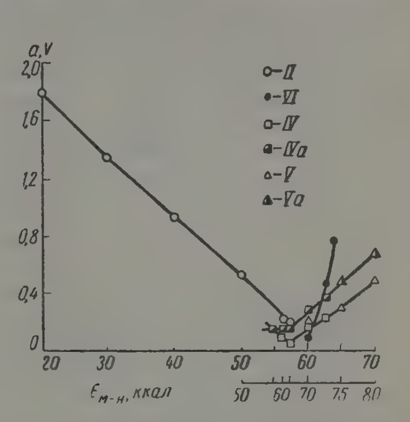



Рис. 10. Значения постоянной $a$ для различных механизмов выделения водорода. Обозначения см. в тексте

На рис. 10 показаны рассчитанные значения постоянной $a$ для различных механизмов выделения водорода. В таблице представлены экспериментальные значения постоянных $a$ и $b$. В ряде случаев они относятся к растворам разного состава, причем не имеет места строгое соблюдение условий, принятых нами в расчете. Мы не включили в таблицу часть данных, относящихся к поляризационным кривым неправильной формы, связанной, вероятно, с изменениями $\psi_1$-потенциала.

Плотности тока, соответствующие переходу от одной ветви поляризационной кривой к другой, в ряде случаев сильно отличаются от рассчитанных; последние весьма чувствительны ко всем неточностям расчета. В таблице указаны значения $E_{M-H}$, при которых наш расчет согласуется с величинами $a$ и $в$, предполагаемый механизм выделения водорода и экспериментальные значения $E_{M-H}$.

Для металлов с малой энергией связи нет надежных экспериментальных доказательств адсорбции водорода; $E_{M-H}$ для них, по всей вероятности, ниже 50 *ккал* [16]. По косвенным данным, адсорбционная способность убывает в порядке Cu $\geqslant$ Au $>$ Ag $\geqslant$ Zn, Sn, Cd, Pb [16], что согласуется с нашим расчетом. Наиболее вероятным механизмом для этих катодов является замедленный разряд [8, 11, 14].

Для металлов группы железа также наиболее вероятен замедленный разряд с электрохимической десорбцией [22]. Рассчитанные значения $E_{M-H}$ здесь существенно ниже экспериментальных. Это связано, по-видимому, с тем, что экспериментальные значения энергий адсорбции относятся к быстрой адсорбции водорода свежевозогнанной пленкой металла, не поглотившего водорода [7]. При электролизе же поверхностный слой железа содержит растворенный водород [8], что может привести к снижению энергии связи.

Аналогичные явления наблюдаются на палладиевом электроде. Поляризация активного Pd электрода в кислых растворах обусловлена медленностью диффузии молекул $H_2$ [23, 24]. Для электрода, предварительно насыщенного водородом, имеет место замедленный разряд [14], причем рассчитанное значение $E_{M-H}$ ниже экспериментального. Без предварительного насыщения металла водородом получаются при высоких плотностях тока величины $b \sim 0{,}12$ V [21], причем соответствующие экспериментальным данным расчетные значения $E_{M-H}$ лежат в широком интервале (возможно, из-за разной степени насыщения катода водородом).

Для других металлов согласие рассчитанных и экспериментальных величин $E_{M-H}$ вполне удовлетворительно, особенно если учесть приближенный характер расчета и сделанные выше замечания о возможном влиянии условий опыта на механизм процесса.

## Выводы

Конечная величина энергий активации разряда и ионизации должна приводить к существованию наряду с обычными ($\alpha = 1/2$), безактивационных ($\alpha = 0$) и безбарьерных ($\alpha = 1$) процессов разряда и электрохимической десорбции. С учетом этого обстоятельства, а также взаимодействия адсорбированных атомов, рассчитаны методом активированного комплекса скорости реакций образования и удаления атомов водорода. Соотношение этих скоростей, зависящее от условий опыта, определяет суммарный механизм выделения водорода. Рассмотрены некоторые вероятные механизмы. Результаты расчета находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Поступила
16.IV.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Кришталик, Ж. физ. химии 33, 1715, 1959.
2. Л. И. Кришталик, Ж. физ. химии, 31, 2403, 1957.
3. М. И. Темкин, Тр. Совещания по электрохимии, 1950 г. Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 181.
4. М. И. Темкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М. 1955, стр. 484.
5. Л. И. Кришталик, Ж. физ. химии, 33, 2729, 1959.
6. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 15, 296, 1941.
7. O. Beeck, Advances in Catalysis, 2, 151, 1950; русский перевод: Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М., 1955, стр. 198; Disc. Faraday Soc.,8, 118 1950.
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952.
9. J. O'M. Bockris, R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 44, 860, 1948.
10. Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 8, 486, 1936.
11. J. O'M. Bockris, B. Conway, Trans. Faraday Soc., 48, 724, 1952.
12. J. O'M. Bockris, A. Azzam, Trans. Faraday Soc., 48, 145, 1952.
13. J. O'M. Bockris, N. Pentland, Trans. Faraday Soc., 48, 833, 1952.
14. N. Pentland, J. O'M. Bockris, E. Sheldon, J. Elektrochem. Soc. 104, 182, 1957.
15. В. А. Кузнецов, З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 21, 201, 1947.
16. B. M. W. Trapnell, Chemisorption, L., 1955.
17. D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., 23, 203, 1955.
18. А. Муртазаев, Ж. физ. химии, 23, 1247, 1949.
19. А. Легран, С. Левина, Ж. физ. химии 14, 211, 1940.
20. S. Schuldiner, J. Elektrochem. Soc., 101, 426, 1954.
21. S. Schuldiner, J. P. Hoare, J. Elektrochem. Soc., 102, 485, 1955.
22. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 31, 1875, 1957.
23. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, Ж. физ. химии, 18, 493, 1944.
24. L. Kandler, C. A. Knorr, C. Schwitzer, Z. phys. Chem. (A), 180. 281, 1937.
25. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, J. Chem. Phys., 26, 532, 1957.

---

## THE RATE OF THE ELEMENTARY STAGES AND THE MECHANISM OF THE CATHODIC EVOLUTION OF HYDROGEN

*L. I. Krishtalik (Moscow)*

Summary

The finite value of the activation energies of discharge and ionization should lead to the existence of barrierless ($\alpha=1$) and activationless ($\alpha=0$) processes of discharge and electrochemical desorption, alongside the ordinary quantities ($\alpha=1/2$). Taking into account this fact and also the interaction of adsorbed atoms, the rate of formation and of removal of H atoms has been calculated with the aid of the activated complex method. The ratios of these rates, depending upon the experimental conditions, determine the over-all mechanism of hydrogen evolution. A number of possible mechanisms has been discussed. The calculated results are in satisfactory agreement with experimental data.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 1

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

## VII. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ AgCl И CsCl В СПИРТАХ, КЕТОНАХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

*Н. А. Измайлов и В. С. Черный*

Одним из нас было показано [1], что изменение свойств электролитов (растворимость, сила электролита, а также и э. д. с.) при переходе от одного растворителя к другому определяется изменением химической энергии сольватации ионов и молекул.

Вследствие недостаточной точности значений величин химической энергии сольватации и отсутствия систематических данных об этих величинах для неводных растворов необходимо непосредственное определение изменения этой энергии из экспериментальных данных.

Для оценки изменения химической энергии сольватации ионов $A_{хим}$ удобно пользоваться безразмерными величинами — средними нулевыми коэффициентами активности $\gamma_0$, отнесенными к состоянию ионов в водном разбавленном растворе, как к стандарту [2].

Величина $\lg\gamma_0$ ионов определяется разностью химических энергий сольватации ионов в воде и в неводном растворителе:

$$\lg\gamma_0 = \frac{\Sigma\nu A_{хим.\,H_2O} - \Sigma\nu A_{хим.\,М}}{2,3\,\Sigma\nu RT} = \frac{\Delta\,\Sigma\,A_{хим}}{2,3\,\Sigma\,\nu RT}. \quad (1)$$

Определение величины $\Delta A_{хим}$ или соответственно $\lg\gamma_0$ может быть произведено на основании измерения любого термодинамического свойства растворенных электролитов — упругости пара, растворимости, э. д. с. и т. д.

В предыдущих работах [3, 4] измерение величины $\lg\gamma_0$ было произведено на основании измерения э. д. с. цепей без переноса для некоторых солей щелочных металлов и HCl в спиртах.

В настоящей работе определение изменения энергии ионов или соответственно величины $\lg\gamma_0$ мы производили из данных о растворимости

$$\lg\gamma_0 = \lg\frac{S_{H_2O}\gamma^*_{H_2O}}{S_М\gamma^*_М},$$

где $S_{H_2O}$ и $S_М$ — растворимость соответственно в воде и в неводном растворителе, $\gamma^*_{H_2O}$ и $\gamma^*_М$ — концентрационные коэффициенты активности.

Для труднорастворимых солей концентрационные коэффициенты активности $\gamma^*$ близки к единице, а их отношение тем более близко к единице. Следовательно,

$$\lg\gamma_0 = \lg\frac{S_{H_2O}}{S_М}. \quad (2)$$

Определение $\lg\gamma_0$ из растворимости имеет ряд преимуществ перед определением $\lg\gamma^*_0$ из э. д. с., так как не требует подбора электродов, обратимых к ионам исследуемой соли; не требует сложной электрометрической аппаратуры, связанной с высоким сопротивлением ячеек.

Кроме того, определение данных о растворимости в неводных растворителях имеют самостоятельное значение, так как систематических сведений о растворимости электролитов в неводных растворителях в литературе имеется немного.

Впервые систематическое исследование растворимости различных типов веществ при разных температурах в неводных растворителях было выполнено В. Ф. Тимофеевым [5].

В дальнейшем вопросу растворимости солей в неводных растворителях были посвящены работы Вальдена [6], Ларсена и Хунта [7], Ричи и Лео [8], Нейштадта [9], Коха [10], Павлополюуса и Штрелова [11], Кольтгофа, Лангейма и Ларсена [12]; в смешанных растворителях работы А. С. Баркан и Н. Ф. Ермоленко [13], А. С. Баркан и В. В. Шталя [14], А. К. Жданова и М. А. Сарказова [15], А. С. Баркан и А. М. Самороковой [16], А. С. Вознесенского и Р. С. Биктимирова [17] и др.

В качестве объектов исследования мы выбрали хлористое серебро как труднорастворимую соль, так как в этом случае концентрационные коэффициенты активности близки или равны единице, и хлористый цезий как типичный сильный электролит, хорошо растворимый в воде, и ион которого по своим размерам близок к иону серебра, но менее поляризуем. Серебро и цезий имеют изотопы со сравнительно продолжительными периодами полураспада, тип излучения и энергия излучаемых ими частиц позволяют проводить измерения интенсивности излучения на стандартной аппаратуре. Определение растворимости проводили методом радиоактивных индикаторов.

Впервые радиоактивные изотопы при определении растворимости были применены Хевеши и Панетом [18] и Вл. И. Спицыным [19]. С открытием искусственной радиоактивности радиоактивные изотопы при определении растворимости применялись многими исследователями [20—22]. В качестве растворителей мы выбрали группу нивелирующих растворителей, к которой относятся спирты (метиловый, этиловый, бутиловый, изоамиловый) и группу дифференцирующих растворителей, к которым относятся кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон и др.). Выбор спиртов и кетонов в качестве растворителей определялся тем, что мы хотели установить, как изменяется величина $\lg \gamma_0$ и растворимость в этих двух рядах растворителей.

## Экспериментальная часть

Применяемые растворители подвергались тщательной очистке и их чистота контролировалась путем измерения плотности и показателя преломления.

Исходными веществами для получения AgCl были растворы $AgNO_3$, меченного радиоактивными изотопами $Ag^{110}$ ($T = 270$ дней) и хлористого натрия марки «х.ч.». Хлористый цезий был помечен радиоактивным изотопом $Cs^{134}$ ($T = 1{,}7$ года).

Полученные соли AgCl и CsCl перед исследованием растворимости промывались спиртом и эфиром и подвергались сушке под вакуумом (10—20 *мм*) при 40—50° С. Удельная активность меченых солей для AgCl была от 0,75 до 4,45 *μкю/г*, для CsCl от 0,0004 до 0,4 *μкю/г*.

Исследуемые соли в количестве 20—50 *мг* помещались в ампулы ($V \approx 15$—20 *мл*), заливались растворителем, запаивались и помещались в воздушный термостат, где взбалтывались. Многочисленные исследования растворимости [24—25], а также наши опыты показали, что равновесие между твердой фазой и раствором наступает через 16—18 час. взбалтывания. Для большей надежности время взбалтывания нами было продлено до 30—40 час. После 30—40 час. взбалтывания при 25±0,5° для отделения твердой фазы от раствора ампулы устанавливались в вертикальное положение и выдерживались в термостате 3—4 часа. Для окончательного отделения твердой фазы отобранный из ампулы раствор центрифугировался и проверялся на наличие коллоидных частиц. Было установлено, что коллоидные растворы образуются только для AgCl в воде. В этом случае исследуемый раствор перед измерением радиоактивности подвергался диализу. После центрифугирования из раствора исследуемой соли при помощи микропипетки отбирались пробы и равномерно наносились на диск фильтровальной бумаги ($d = 3$ *см*), сушились, заклеивались в кальку или целлофан. Из каждой ампулы готовилось не менее четырех образцов, а всего для каждой соли в одном растворителе готовилось до 12 образцов.

Во время центрифугирования и отбора проб температура в комнате поддерживалась 25°. Приготовленные образцы наматывались на цилиндрический счетчик типа МС или АМ и их радиоактивность измерялась на установке типа Б. Эталонные образцы при определении растворимости AgCl готовились как из Ag*Cl, так и из Ag*NO₃, при растворимости CsCl — из Cs*Cl. Растворимость исследуемой соли вычислялась по обычной формуле из данных интенсивности излучения пробы и эталона.

Оценку ошибок радиометрических измерений мы проводили по схеме, предложенной Н. П. Комарем [26]. Относительная точность измерений в подавляющем большинстве случаев при доверительной вероятности 0,95 составляет 1—5%.

Растворимость AgCl и CsCl в спиртах и кетонах приведена в табл. 1. Растворимость CsCl в смешанных растворителях приведена в табл. 2.

Таблица 1

**Растворимость AgCl и CsCl в спиртах и кетонах**

| Растворитель | Растворимость моль/1000 г растворителя | | | |
|---|---|---|---|---|
| | AgCl | | CsCl | |
| | наши данные | данные других авторов | наши данные | данные других авторов |
| Вода | $0,852 \cdot 10^{-5}$ | $1,33 \cdot 10^{-5}$ | — | 10,8 [30] |
| Метиловый спирт | $8,10 \cdot 10^{-7}$ | $4,95 \cdot 10^{-7}$ | 0,215 | 0,197 [29] |
| Этиловый спирт | $4,43 \cdot 10^{-7}$ | $1,09 \cdot 10^{-7}$ | $2,31 \cdot 10^{-2}$ | 2 |
| Бутиловый спирт | $1,01 \cdot 10^{-7}$ | — | $1,73 \cdot 10^{-3}$ | — |
| Изоамиловый спирт | $8,58 \cdot 10^{-8}$ | — | $7,30 \cdot 10^{-4}$ | — |
| Гексиловый спирт | — | — | $8,25 \cdot 10^{-4}$ | — |
| Гептиловый спирт | — | — | $6,47 \cdot 10^{-4}$ | — |
| Ацетон | $9,26 \cdot 10^{-8}$ | — | $2,54 \cdot 10^{-4}$ | — |
| Метилэтилкетон | $7,88 \cdot 10^{-8}$ | — | $1,89 \cdot 10^{-4}$ | — |
| Ацетофенон | $4,77 \cdot 10^{-8}$ | — | $1,24 \cdot 10^{-4}$ | — |
| Метилпропилкетон | $2,08 \cdot 10^{-8}$ | — | $7,33 \cdot 10^{-5}$ | |

Таблица 2

**Растворимость CsCl в смешанных растворителях ацетон + четыреххлористый углерод и ацетон + диоксан**

| Растворитель ацетон + $CCl_4$, мол.% | $D$ | $S\ \frac{моль}{1000\ г}$ | Растворитель ацетон + диоксан, мол.% | $D$ | $S\ \frac{моль}{1000\ г}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 $CCl_4$ | 16,9 | $1,66 \cdot 10^{-4}$ | 10 диоксан | 18,5 | $1,94 \cdot 10^{-4}$ |
| 20 $CCl_4$ | 13,7 | $3,07 \cdot 10^{-5}$ | 20 » | 16,0 | $6,47 \cdot 10^{-5}$ |
| 40 $CCl_4$ | 9,1 | $1,35 \cdot 10^{-5}$ | 40 » | 11,6 | $2,44 \cdot 10^{-5}$ |
| 61 $CCl_4$ | 6,2 | $3,75 \cdot 10^{-6}$ | 60 » | 7,9 | $1,45 \cdot 10^{-5}$ |
| 75 $CCl_4$ | 5,0 | $1,70 \cdot 10^{-6}$ | 100 » | 2,0 | $3,18 \cdot 10^{-6}$ |
| 100 $CCl_4$ | 2,23 | $8,5 \cdot 10^{-8}$ | | | |

Из табл. 1 видно, что полученная нами растворимость AgCl в воде несколько ниже табличной. Это можно объяснить тем обстоятельством, что при диализе насыщенного водного раствора возможна адсорбция ионов серебра на пленке диализатора.

Растворимость AgCl в метиловом и этиловом спиртах, а также CsCl в метиловом спирте получалась завышенной по сравнению с имеющимися литературными данными. Это объясняется тем, что литературные данные о растворимости AgCl и CsCl в спиртах получены из измерения электродных потенциалов. Поэтому в этих условиях определена не общая концентрация ионов, а только ее ионная часть.

## Обсуждение результатов

Из полученных данных о растворимости мы вычислили величины $\lg\gamma_0$ (табл. 3). На рис. 1 показана зависимость $\lg\gamma_0$ исследуемых солей от $1/D$

Таблица 3

**Величины $\lg\gamma_0$ ионов для AgCl и CsCl**

| Растворитель | D | $\lg\gamma_0$ ионов | |
|---|---|---|---|
| | | AgCl | CsCl |
| Вода | 81 | 0 | 0 |
| Метиловый спирт | 31,2 | 1,04 | 1,70 |
| Этиловый спирт | 24,1 | 1,30 | 2,67 |
| Бутиловый спирт | 17,8 | 1,94 | 3,79 |
| Изоамиловый спирт | 15,8 | 2,02 | 4,17 |
| Ацетон | 21,4 | 1,96 | 4,62 |
| Метилэтилкетон | 18,0 | 2,03 | 4,95 |
| Ацетофенол | 18,3 | 2,25 | 4,94 |
| Метилпропилкетон | 12,0 | 2,61 | 5,16 |

растворителей. Из рис. 1 видно, что $\lg\gamma_0$ AgCl и CsCl в ряду спиртов линейно изменяется с величиной, обратной диэлектрической постоянной, как это было установлено ранее [2, 3] по отношению к $\lg\gamma_0$ галоидных солей щелочных металлов в ряду спиртов. В кетонах также имеет место линейная зависимость между $\lg\gamma_0$ и $1/D$, однако эта зависимость характеризуется значительно меньшим углом наклона.

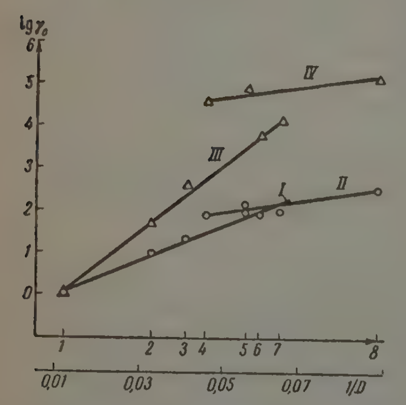



Рис. 1. Зависимость $\lg\gamma_0$ от $1/D$: *1* — вода, *2* — метиловый спирт, *3* — этиловый спирт, *4* — ацетон, *5* — метилэтилкетон, *6* — бутиловый спирт, *7* — изоамиловый спирт, *8* — метилпропилкетон. *I* AgCl в спиртах: *II* AgCl в кетонах, *III* CsCl в спиртах, *IV* CsCl в кетонах

Как было выведено ранее [1]

$$\lg\gamma_0\,\text{ион} = \frac{1}{2}\sum\frac{z^2e^2N}{2{,}3\cdot 2RTr_i}\times$$

$$\times\left(\frac{1}{D_\text{М}}-\frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}}\right)+\frac{1}{2}\,\frac{\Delta\Sigma A_\text{сол}}{2{,}3RT}\,. \quad (3)$$

Линейная зависимость $\lg\gamma_0$ от $1/D$ с различным углом наклона в ряду спиртов и кетонов говорит о том, что изменение энергии сольватации ионов $\Delta A_\text{сол}$ — ион-дипольное взаимодействие — линейно зависит от $1/D$ растворителя.

Согласно представлениям Бернала и Фаулера [27], К. П. Мищенко и А. М. Сухотина [28], величина $A_\text{сол}$ в основном определяется выражением

$$A_\text{сол}\simeq\sum n\,\frac{z_ieN\mu}{r_i^2}\,. \quad (4)$$

На основании полученных экспериментальных данных следует ожидать, что величина

$$A_\text{сол}=\sum n\,\frac{z_ieN\mu}{r_i^2D}\,. \quad (5)$$

Тогда для $\lg \gamma_0$ получим

$$\lg \gamma_0 = \frac{1}{2} \sum \frac{z^2 e^2 N}{2 \cdot 2{,}3RTr_i} \left( \frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{1}{2} \sum n \frac{zeN}{2{,}3RTr_i^2} \left( \frac{\mu_{H_2O}}{D_{H_2O}} - \frac{\mu_M}{D_M} \right). \quad (6)$$

В связи с тем, что дипольный момент у кетонов больше, чем у спиртов (у спиртов 1,65 — 1,75, у кетонов 2,7 — 2,9), величина второго члена в уравнении (6) для кетонов будет меньше, чем для спиртов. Это обстоятельство объясняет меньший угол наклона прямой $\lg \gamma_0$ в кетонах.

Подставляя выражение для $\lg \gamma_0$ (6) в уравнение (2), получим

$$\lg S_M = \lg S_{H_2O} - \frac{1}{2} \sum \frac{z^2 e^2 N}{2 \cdot 2{,}3RTr_i} \left( \frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{1}{2} \sum n \frac{zeN}{2{,}3RTr_i^2} \left( \frac{\mu_{H_2O}}{D_{H_2O}} - \frac{\mu_M}{D_M} \right). \quad (7)$$

Объединяя все члены для воды, имеем

$$\lg S_M = \text{const} - (\beta - \beta' \mu) \frac{1}{D}, \quad (8)$$

где

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{z^2 e^2 N}{2 \cdot 2{,}3RTr_i}; \; \beta' = \frac{nzeN}{2 \cdot 2{,}3RTr_i^2}.$$

Анализ постоянных $\beta$ и $\beta'$ показывает, что величина $\beta > \beta'$ и соответственно коэффициент $\beta - \beta'\mu$ положителен. Следовательно, можно ожидать, что растворимость солей будет уменьшаться с падением диэлектрической постоянной.

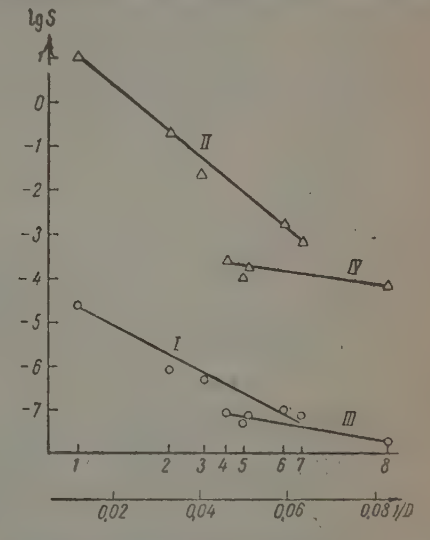



Рис. 2. Зависимость $\lg S$ от $1/D$. 1 — вода, 2 — метиловый спирт, 3 — этиловый спирт, 4 — ацетон, 5 — метилэтилкетон, 6 — бутиловый спирт, 7 — изоамиловый спирт, 8 — метилпропилкетон. I. AgCl в спиртах, II. CsCl в спиртах, III. AgCl в кетонах, IV. CsCl в кетонах

В ряду растворителей одной природы с близкими дипольными моментами и зависимость $\lg S$ от $1/D$ должна быть линейной. Угол наклона должен быть тем больше, чем меньше дипольный момент молекул растворителя.

На рис. 2 приведена зависимость $\lg S$ от $1/D$ растворителей. Из рис. 2 следует, что для одной и той же соли имеет место линейная зависимость между $\lg S$ и $1/D$ растворителей одной химической природы (в ряду спиртов до диэлектрической постоянной $\approx 13$). В растворителях другой химической природы линейная зависимость также сохраняется, но с другим углом наклона.

На основании уравнения (7) получим

для спиртов

$$\lg S = -5{,}13 - 27{,}0 \frac{1}{D} \quad \text{AgCl},$$

$$\lg S = -2{,}13 - 87{,}5 \frac{1}{D} \quad \text{CsCl};$$

для кетонов

$$\lg S = -6{,}57 - 12{,}5 \frac{1}{D} \quad \text{AgCl},$$

$$\lg S = -3{,}12 - 12{,}5 \frac{1}{D} \quad \text{CsCl}.$$

Различие углов наклона прямых для спиртов и кетонов показывае в соответствии с ранее сказанным, что величина взаимодействия ионо с дипольными молекулами растворителей зависит от химической природ растворителя и также является линейной функцией от $1/D$.

С дальнейшим падением диэлектрической постоянной в спиртах зави- симость $\lg S$ от $1/D$ для CsCl отклоняется от прямолинейной зависимост Это объясняется тем, что в средах с низкими диэлектрическими постоян- ными для такой сравнительно хорошо растворимой соли, как CsCl, вели-

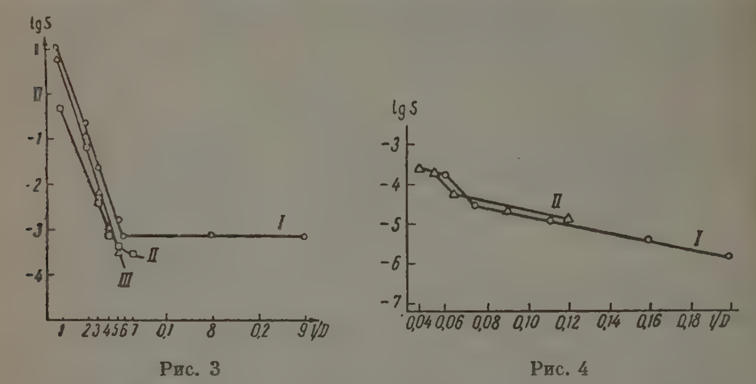



Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\lg S$ от $1/D$. I — CsCl; II — KCl; III — RbCl. На оси абсцисс обозначены величины $1/D$. 1 — вода, 2 — метиловый спирт, 3 — этиловый спирт, 4 — пропиловый спирт, 5 — бутиловый спирт, 6 — изоамиловый спирт, 7 — амиловый спирт, 8 — гексиловый спирт, 9 — гептиловый спирт

Рис. 4. Зависимость $\lg S$ от $1/D$ CsCl в смешанных растворителях: I — ацетон + четыреххлористый углерод; II — ацетон + диоксан

чина $\gamma^*$ уже сильно отличается от единицы ($\gamma^* \ll 1$), и это приводит к увеличению растворимости. Снижение концентрационных коэффициентов активности объясняется возникающей ассоциацией ионов.

На рис. 3 показана зависимость $\lg S$ от $1/D$ для CsCl в ряду спиртов в широком диапазоне изменения диэлектрической постоянной (рис. 3, кривая I). Такой же характер зависимости $\lg S$ от $1/D$ в ряду спиртов наблюдается и для других галоидных солей щелочных металлов (рис. 3, кривые II и III). Для смешанных растворителей ацетон + четыреххлористый углерод и ацетон + диоксан линейная зависимость $\lg S$ от $1/D$ для CsCl сохраняется от 20 до 80% второго компонента с низкой диэлектрической постоянной. Угол наклона прямой для смеси ацетон + диоксан и ацетон + четыреххлористый углерод близок с углом наклона для зависимости $\lg S$ от $1/D$ в ряду кетонов и меньше, чем в ряду спиртов (рис. 4). Отклонения от линейной зависимости в начале и в конце кривой объясняется, очевидно, тем, что небольшие добавки растворителя с низкой диэлектрической постоянной значительно изменяют структуру растворителя, а при больших концентрациях раствора с низкой диэлектрической постоянной происходит изменение сольватной оболочки.

## Выводы

При помощи радиоактивных изотопов $Ag^{110}$ и $Cs^{134}$ определена растворимость AgCl и CsCl в спиртах (метиловый, этиловый, бутиловый, изоамиловый) и в кетонах (ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, ацетофенон) и CsCl в смешанных растворителях (ацетон—диоксан и ацетон—четыреххлористый углерод).

Показано, что $\lg S$ исследованных солей линейно зависит от $1/D$ в спиртах до диэлектрической постоянной $\approx 15$. Для кетонов эта зависимость сохраняется до более низких диэлектрических постоянных приблизительно до 12. Для смешанных растворителей линейная зависимость наблюдается от диэлектрической постоянной 6 до 12 (ацетон + четыреххлористый углерод) и от 6 до 16 (ацетон + диоксан).

2. На основании данных о растворимости вычислены величины $\lg \gamma$ AgCl и CsCl в спиртах и кетонах. Показано, что $\lg \gamma_0$ является линейной функцией от $1/D$ растворителей одной химической природы, угол наклона прямой $\lg\gamma_0 = f(1/D)$ в ряду кетонов значительно меньше, чем в ряду спиртов. Из этого следует, что в обоих рядах растворителей член $\Delta A_{\text{сол}}$ не равен нулю, а является линейной функцией от $1/D$ растворителя. Меньший угол наклона прямой $\lg \gamma_0$ и $\lg S$ от $1/D$ растворителей в ряду кетонов объясняется большим дипольным моментом молекул кетонов.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 28.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Тр. Совещания по растворам, Харьков, 1958.
2. Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 23, 647, 1949.
3. Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Ж. физ. химии, 29, 1422, 1955.
4. Н. А. Измайлов и В. В. Александров, Ж. физ. химии, 31, 2617, 1957.
5. В. Ф. Тимофеев, Исследование над растворимостью веществ в органических растворителях, Харьков, 1894.
6. P. Walden, Elektrochemie nichtwässerigen Lösungen. Leipzig Werlag for Barth, 1924.
7. R. Larssen and H. Hunt, J. Amer. Chem. Soc., 43, 415, 1939.
8. E. Ricci and A. Leo, J. Phys. Chem., 45, 1049, 1941.
9. D. Neustadt, Z. Elektrochem., 16, 886, 1910.
10. V. Koch, J Chem. Soc., 1551, 1930.
11. T. Pavlopoylos, H. Strelow, Z. phys. Chem., 202, 474, 1954.
12. I. Kolthoff, J. Lingene and R. Larssen, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2512, 1938.
13. А. С. Баркин, Н. Ф. Ермоленко, Уч. зап. Белорусск. ун-та, № 13, 1953.
14. А. С. Баркин, В. В. Шталь, Уч. зап. Белорусск. ун-та, № 20, 133, 1954.
17. А. С. Возпесенский и Р. С. Биктимиров, Ж. неорган. химии, т. 2, вып. 4, 942, 1957.
18. G. Hevesy, F. Paneth, Z. anorgan. Chem., 82, 323, 1913.
19. Вл. В. Спицин, ЖРФ-ХО, 49, 357, 1917.
20. R. Ruca, J. Willard, J. Phys. Chem. Soc., 53, 351, 1949.
21. «Радиохимия», Сб. работ МГУ, Москва, Изд-во МГУ, 1952.
22. Р. В. Лапицкий, Л. П. Шишкина, М. А. Пчелкина, Б. А. Степанов, Ж. общ. химии, 25, 1862, 1955.
23. Popoff und W. Neuman, J. Phys. Chem., 34, 1853, 1930.
24. W. Neuman, J. Amer. Chem. Soc., 54, 2204, 1932.
25. E. Larssen und B. Adel, Z. anorgan. allgem. Chem., 196, 356, 1931.
26. Н. П. Комарь, Ж. Анал. химии, 23, 647, 1949.
27. Дж. Бернал и П. Фаулер, Успехи физ. наук, 14, 586, 1934.
28. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 27, 26, 1953.
29. Solubilites, New York, 1924.
30. Справочник химика, т. II, Госхимиздат, 1951.

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ELECTROLYTES IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS. VII

***N. A. Izmailov*** **and** ***V. S. Cherniy*** ***(Kharkov)***

Summary

The solubility of AgCl and CsCl in a number of alcohols and ketones and of CsCl i mixed solvents (acetone-carbon tetrachloride) acetone-dioxane has been determined wit the aid of the radioactive isotopes $Ag^{110}$ and $Cs^{134}$. It has been shown that lgS of th salts depends linearly upon $1/D$ of the solvents up to a value of DC≈15 in the case c alcohols and DC≈12 in the case of ketones.

Based on the solubility data obtained the value of lg $\gamma_0$ for the salts has bee calculated which for a series of solvents of similar chemical nature is also a linear fu ction of $1/D$. The difference in the slope of the straight lines in the case of alcohols an of ketones is determined by the difference in value of the dipole moments in these solvents

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 1

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ $Na_2HPO_4$ и $K_2HPO_4$

*Б. П. Татаринов и В. Ф. Фурсенко*

Справочная литература содержит мало сведений об удельных электропроводностях сильно разбавленных водных растворов электролитов. Эти данные для некоторых солей ($Na_2CO_3$, $NaCl$, $CaCl_2$, $Na_2SO_4$ и $MgSO_4$) были нами опубликованы ранее [1]. Приводимые в настоящей статье результаты, как и предыдущие, получены в процессе изучения закономерностей уноса солей с котловой водой при парообразовании в паровых котлах. Широко применяемый в подобных исследованиях электрометрический метод требует знания удельной электропроводности растворов ряда электролитов в диапазоне концентраций от близких к нулю до 0,0001 *М*. В этой работе приводятся данные для растворов $Na_2HPO_4$ и $K_2HPO_4$. Они определены в условиях большей точности опыта, чем в работе [1].

## Экспериментальная часть

Для прецизионных измерений электропроводности сильно разбавленных растворов электролитов применена дифференциальная мостовая схема переменного тока с нулевым отсчетом. Плечами моста служат датчик для измерений удельной электропроводности, безреактивный магазин сопротивлений типа Р58 с пределами изменения сопротивления от 0,1 до 11 1111 Ω и два одинаковых безреактивных сопротивления по 10 000 Ω, использованные для повышения чувствительности моста. Получение четкого минимума достигнуто присоединением параллельно магазину сопротивлений конденсатора переменной емкости 38÷1100 *pF*.

В одну из диагоналей моста включен звуковой генератор типа ЗГ-10, создающий на мосте переменное напряжение с частотой 2500 *гц*, что исключает влияние поляризации электродов датчика. С другой диагонали моста напряжение подается на вертикальный усилитель осциллографа типа ЭО-4 с коэффициентом усиления до 30 000. Равновесие моста определяется по минимуму напряжения; при этом на экране осциллографа наблюдается четкая прямая линия. Для исключения воздействий емкости наблюдателя, внешних магнитных полей и взаимодействия различных частей моста схема полностью экранирована с заземлением всех экранов.

Датчиком служит сосуд с водяной рубашкой, с впаянными платиновыми (неплатинированными) электродами. Постоянная сосуда $C = 0{,}140 \pm \pm 0{,}002$ $см^{-1}$. Все измерения производились при 25°, постоянство которой обеспечивалось термостатом. Максимальная относительная ошибка определений удельной электропроводности раствора при помощи описанной установки не превышает 1,8% с учетом погрешности определения постоянной датчика.

Растворы фосфатов готовились из гидратов химически чистых реактивов $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ [2] путем разведения в 20 раз растворов 1 *г/л*, являвшихся исходными. Затем из растворов 50 *мг/л* приготовлялись заливаемые в датчик растворы с концентрацией от 0,2 до 16 *мг/л*.

Результаты измерений удельной электропроводности исследованных растворов приведены на рис. 1 и 2.

Для выяснения влияния электропроводности растворителя растворы готовились на бидистилляте различной удельной электропроводности, указанной на рис. 1. Поправка на электропроводность растворителя в этих опытах введена путем вычитания из электропроводности приготовленного раствора электропроводности растворителя.

Как видно из рис. 1, при малой удельной электропроводности растворителя отклонение экспериментальных точек от обобщающей их прямой

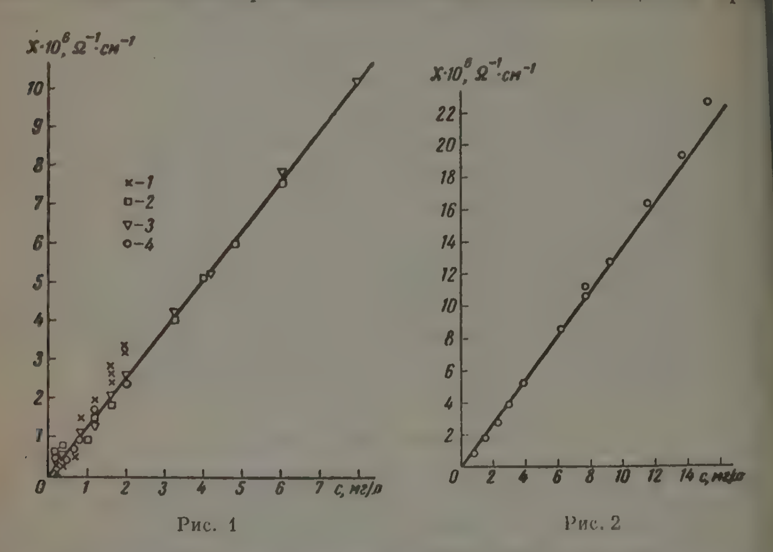



Рис. 1. Электропроводность растворов $Na_2HPO_4$. Удельная электропроводность растворителя ($\Omega^{-1}$ *см*$^{-1}\cdot 10^{-6}$): *1* — 15,09, *2* — 7,92, *3* — 1,65, *4* — 1,59

Рис. 2. Электропроводность растворов $K_2HPO_4$

мало. При большой удельной электропроводности воды относительная ошибка в определении концентрации раствора по измеренной его удельной электропроводности достигает 40%.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации для растворов $K_2HPO_4$ (рис. 2) найдена при неизменной электропроводности растворителя $\varkappa = 1{,}54\cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$. Опытные точки, как и для $Na_2HPO_4$, хорошо обобщаются прямой, проходящей через начало координат.

Известно, что константа диссоциации иона $HPO_4^{2-}$ весьма мала [3]. Практически эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $\lambda_\infty$ двузамещенных фосфатов натрия и калия складывается из суммы подвижностей иона металла и иона $HPO_4^{2-}$. Поэтому логичнее грамм-эквиваленты исследованных фосфатов определять делением молекулярного веса на два, а не на три, имея в виду диссоциацию по уравнениям

$$Na_2HPO_4 \rightleftarrows 2Na^+ + HPO_4^{2-}; \quad (1)$$

$$K_2HPO_4 \rightleftarrows 2K^+ + HPO_4^{2-}. \quad (2)$$

Располагая данными рис. 1 и 2, нетрудно, пользуясь общеизвестным электрохимическим соотношением [4], найти подвижность иона $HPO_4^{2-}$ для каждого из написанных уравнений.

Из рис. 1 получаем, например для концентрации 7 *мг/л*, значение $= 9\cdot10^{-6}\Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$

$$\lambda_\infty = \frac{70{,}08\ 9\cdot10^{-6}}{7\cdot10^{-6}} = 91{,}4.$$

Подобным же образом для $K_2HPO_4$ по рис. 2 получим $\lambda_\infty = 118{,}8$.

Для подвижностей катионов при 25° в уравнениях (1) и (2) примем дующие значения, найденные с учетом температурного коэффициента движности ионов [4,5]: $u = 50$ для $Na^+$, $u = 72{,}8$ для $K^+$.

Вычитая их из соответствующих величин $\lambda_\infty$, получим на основании с. 1 и 2 подвижности иона $HPO_4^{2-}$

$$v = 41{,}4 \text{ для } NaHPO_4;$$

$$v = 46{,}0 \text{ для } K_2HPO_4.$$

В справочной литературе приводятся величины подвижностей одних тех же ионов, порой значительно отличающиеся друг от друга. Так, пример, по данным, широко применяемым в котловой химии, подвиж-сти иона $Cl^-$, вычисленные по удельной электропроводности растворов Cl и KCl [4], оказываются соответственно равными 61,6 и 63,3. При й же температуре 18° для подвижности хлор-иона в других источни-к [5] указывается значение 66,3.

В свете сказанного полученные результаты определения подвижности на $HPO_4^{2-}$ следует признать достаточно близкими. Для подвижности на $HPO_4^{2-}$ при 25° может быть принято среднее значение $v = 43{,}7$.

## Выводы

1. Определена удельная электропроводность сильно разбавленных створов $Na_2HPO_4$ и $K_2HPO_4$; получена линейная зависимость ее от нцентрации.

2. Оценено влияние удельной электропроводности растворителя на ность измерений.

3. Определена подвижность иона $HPO_4^{2-}$ при 25°.

Поступила
22.IV.1958

## ЛИТЕРАТУРА

Б. П. Татаринов и М. В. Левитский, Ж. общ. химии, № 17, т. IX, 1939.
Ю. В. Карякин и И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1955.
Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1954, стр. 172.
Н. А. Мещерский, Солемеры, Госэнергоиздат, 1954.
В. И. Перельман, Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1956.

---

## LECTROCONDUCTIVITY OF HIGHLY DILUTE $Na_2HPO_4$ AND $K_2HPO_4$ SOLUTIONS

***B.P. Tatarinov* and *V.F. Fursenko* (Rostov-on-Don)**

Summary

The specific electroconductivity of highly dilute solutions of $Na_2HPO_4$ and $K_2HPO_4$ s been determined. It has been found to be linearly dependent upon the concentration. e effect of the specific electroconductivity of the solvent has been estimated. Determitions have been made of the mobility of the $HPO_4^{2-}$ ion at 25°.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# ПРИРОДА ВАЛЕНТНЫХ СИЛ СВЯЗИ В СТРУКТУРЕ СТЕКЛА И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ

*В. Т. Славянский*

Р. Л. Мюллером [1] на основе рассмотрения природы валентных си связи в структуре стекла были развиты представления о процессе вя кого течения силикатных расплавов. Согласно этим представления энергия активации текучести $E_\eta$ значительно меньше энергии разры валентных связей $E_\alpha$, например Si — O, и для тугоплавких стеклообра ных силикатов зависит от температуры. Р. Л. Мюллер [1] вводит пон тие энергии трансформации валентных связей $E_t$ согласно которо более вероятен обмен связями с кислородом у двух (или многих) бли лежащих атомов кремния при интенсивных термических колебания Между энергией термических валентных колебаний $E_v$, энергией тра формации валентных связей $E_t$, энергией активации текучести $E_\eta$ энергией разрыва валентных связей $E_\alpha$ существует соотношение:

$$2\text{—}7\ \textit{ккал/моль} = E_v < E_t \leqslant E_\eta \leqslant E_\alpha = 90 - 120\ \textit{ккал/моль}.$$

Используя экспериментальные данные К. С. Евстропьева, Скорняко и Поспелова [2], Р. Л. Мюллер вычислил энергию активации текучест $E_\eta$ для стекол системы $Na_2O - SiO_2$, равную 23 — 45 *ккал/моль*. Вывед но также уравнение энергии активации текучести как функции от те пературы:

$$E_\eta(T) = 4{,}57\left(B - \lg\frac{1}{\eta}\right)T,$$

где $B$ представляет константу, равную логарифму $1/A$ из уравнени Я. И. Френкеля.

Вязкость стекла при условии $T = \infty$ будет равна $A$ и, как показа Р. Л. Мюллером, для стекол системы $Na_2O - SiO_2$ составляет величин порядка $10^{-3}$ *пуаз*, откуда в уравнении энергии активации Р. Л. Мю лера величина $B = 3$. Эта величина может быть найдена тремя спос бами: графическим путем экстраполирования прямолинейной части зав симости $\lg\eta - 1/T$ в область высоких температур до пересечения с осью где $1/T \approx 0$; $Na_2O - SiO_2$ из экспериментальных данных по двум знач ниям вязкости в высокотемпературной области, где расплавленные стекл являются легкоподвижными жидкостями, и по методу Р. Л. Мюллер заключающемуся в вычислении $B$ согласно уравнению:

$$B = \lg\frac{1}{A};\quad C = \frac{1}{A} = \frac{\nu\delta^2}{nKT\Delta y},$$

где $\delta \approx \Delta y$ — расстояние между двумя соседними атомами кремния, рав ное примерно 4Å; $\nu$ — частота валентных колебаний атомов, котора приравнивается $5\cdot10^{12}$ колебаний в секунду; $n$ — число валентных связей приходящихся на 1 *см*². Здесь все величины известны, кроме числ валентных связей $n$. Расчет числа валентных связей, приходящихся н 1 *см*² сечения стекла, предлагается по формуле:

$$n = \left(\frac{d}{M}Np\right)^{2/3},$$

$d$ — плотность стекла; $M$ — средний молекулярный вес; $N$ — число гадро, равное $6{,}02 \cdot 10^{23}$; $p$ — число валентных связей в грамм-молекуле.

Для стекол системы $Na_2O - SiO_2$ удельный вес принят равным 2,5. да после подстановки всех величин получаем

$$C = 138\left(\frac{M}{p}\right)^{2/3} \qquad B = \lg C = 2{,}14 + \frac{2}{3}\lg\frac{M}{p};$$

дний молекулярный вес $M$ рассчитывается обычным путем: $M = \Sigma\gamma_i M_i$, $\gamma_i$ и $M_i$ — молярные доли и молекулярные веса окислов, входящих остав стекла.

Число валентных связей $p$ для усредненной молекулы стекла вычисляь согласно выражению

$$p = 4\gamma_{SiO_2} - 2\gamma_{Na_2O} + 2(\gamma_{BaO} + \gamma_{CaO} + \gamma_{MgO}) + 8(\gamma_{Al_2O_3} + \gamma_{B_2O_3}).$$

же приводятся результаты вычисления энергии активации вязкого ения $E_\eta$ для ряда стекол различных систем по методам, предложенм Р. Л. Мюллером.

Таблица 1

| Состав стекол, мол.% | | | | | | | | $B_{эксп.}$ | $B_{расч.}$ | $E_\eta$ | Моли $\frac{R_2O \cdot 10^3}{см^3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $O_2$ | $B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $Li_2O$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | BaO | PbO | | | | |
| ,5 | — | — | 21,5 | — | — | — | — | 3,40 | — | 43,1 | 8,55 |
| ,1 | — | — | 22,9 | — | — | — | — | 3,43 | — | 42,1 | 9,26 |
| ,4 | — | — | 28,6 | — | — | — | — | 3,43 | — | 38,4 | 11,57 |
| ,7 | — | — | 30,3 | — | — | — | — | 3,75 | — | 37,0 | 12,85 |
| ,1 | — | — | 33,4 | — | — | — | — | 3,27 | — | 35,8 | 14,24 |
| ,1 | — | — | 35,9 | — | — | — | — | 3,48 | — | 34,3 | 15,38 |
| 3,1 | — | — | 41,3 | — | — | — | — | 3,27 | — | 29,8 | 18,20 |
| 0 | — | — | — | 20 | — | — | — | 3,24 | 3,03 | 41,6 | 7,25 |
| 5 | — | — | — | 25 | — | — | — | 3,25 | 3,06 | 39,7 | — |
| 0 | — | — | — | 30 | — | — | — | 3,32 | 3,10 | 37,6 | 10,95 |
| 5 | — | — | — | 35 | — | — | — | 3,27 | 3,14 | 35,6 | 13,15 |
| 0 | — | — | — | 40 | — | — | — | 3,12 | 3,19 | 33,6 | — |
| 3 | — | — | — | 47 | — | — | — | — | — | 29,7 | — |
| 0 | — | — | — | 50 | — | — | — | — | — | 26,4 | 17,95 |
| 3,3 | — | — | — | — | 16,7 | — | — | 4,04 | 2,98 | 49,8 | 5,58 |
| 6,2 | — | — | — | — | 23,8 | — | — | 4,38 | 3,03 | 49,5 | 7,63 |
| 8,8 | — | — | — | — | 31,2 | — | — | 4,56 | 3,09 | 48,5 | 9,55 |
| 7,0 | — | — | — | — | 33,0 | — | — | 4,53 | 3,11 | 47,7 | 10,05 |
| 5 | — | — | — | — | — | — | 35 | 3,40 | 3,42 | 35,0 | — |
| 0 | — | — | — | — | — | — | 40 | 3,60 | 3,46 | 31,8 | — |
| 4 | — | — | — | — | — | — | 46 | 3,00 | 3,49 | 28,7 | — |
| 0 | — | — | — | — | — | — | 50 | 3,88 | 3,54 | 25,8 | — |
| 5 | — | — | — | — | — | — | 55 | 3,07 | 3,51 | 22,7 | — |
| 0 | — | — | — | 9 | — | — | 41 | 3,30 | 3,50 | 24,8 | — |
| 0 | — | — | — | 15 | — | — | 35 | 3,23 | 3,50 | 24,2 | — |
| 0 | — | — | — | 21,4 | — | — | 28,6 | 3,18 | 3,51 | 24,0 | — |
| 6 | — | — | — | 15,4 | — | — | 28,6 | 2,68 | 3,52 | 25,0 | — |
| 0 | — | — | — | 11,4 | — | — | 28,6 | 3,06 | 3,44 | 29,6 | — |
| 5 | — | — | — | 6,4 | — | — | 28,6 | 3,08 | 3,40 | 33,7 | — |
| 5 | 25 | 4,2 | — | — | — | 30 | — | 5,05 | 3,34 | 43,0 | — |
| 2 | 18 | 4,2 | — | — | — | 30 | — | 6,19 | 3,35 | 52,0 | — |
| 8 | 12 | 4,2 | — | — | — | 30 | — | 5,77 | 3,36 | 52,5 | — |
| 5 | 5 | 4,2 | — | — | — | 30 | — | 5,78 | 3,39 | 57,0 | — |

Данные по вязкости стекол системы $Na_2O - SiO_2$ были взяты из работ зличных авторов. Для расчета эти данные были усреднены. В табл. 1 риводятся химические составы стекол в молекулярных процентах, начения $B$, вычисленные по точкам, укладывающимся в прямолинейные частки кривых ($B_{эксп}$); значения $B$, вычисленные по числу валентных язей, приходящихся на 1 $см^2$ стекла ($B_{расч}$), а также значения энергии

активации вязкого течения $E_\eta$ в области сравнительно высоких температур, где эти величины принимают постоянное значение $|E_\eta(T) = \text{const}$.

На рис. 1 нанесены кривые энергии активации стекол систем $R_2O - SiO_2$ в зависимости от состава, вычисленные по уравнению $E_\eta = 4{,}57\,(B - \lg {}^1/\eta)\,T$. Из рисунка видно, что энергия активации в значительной области температур остается постоянной, затем растет по мере понижения температуры, а также по мере увеличения содержания кремнезема в стекле. Подобные вычисления были проведены также для ряда стекол систем $PbO - SiO_2$, $Na_2O - PbO - SiO_2$ и $BaO - B_2O_3 - SiO_2 +$ 4,2 мол.% $Al_2O_3$.

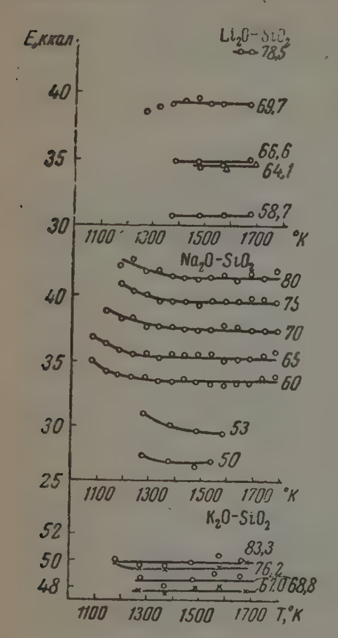



Рис. 1. Энергия активации щелочно-силикатных стекол в зависимости от температуры. Цифры возле кривых обозначают содержание $SiO_2$ в мол.%

Для расчета всех стекол, кроме последней системы, были использованы литературные данные, для бариево-боросиликатных стекол с добавкой 4,2% мол. $Al_2O_3$, полученные в работе В. Т. Славянского и Е. Н. Крестниковой [3]. Результаты вычислений приведены в табл. 1.

Рассмотрение полученных данных показывает, что действительно энергия активации вязкого течения стекол в области температур, при которых вязкость не превышает определенной величины, для каждого стекла принимает постоянное, не зависящее от температуры значение. В этой области значений вязкости наступает всестороннее беспорядочное колебательное движение. Логарифм вязкости становится прямо пропорциональным обратной температуре, т. е. температурная зависимость вязкости в этом интервале подчиняется уравнению Я. И. Френкеля.

Постоянные значения энергии активации в области высоких температур приобретают смысл характеристической величины, присущей каждому стеклу и определяемой его химическим составом.

Среди кремнещелочных стекол самая высокая энергия активации будет у кремнекалиевых стекол, несколько ниже — у кремненатриевых и самая низкая — у кремнелитиевых стекол. В работе [4] приводится зависимость изотерм логарифма вязкости от объемного содержания окислов щелочных металлов. Точки на графике [4], соответствующие стеклам с разными щелочами, хорошо укладываются на одной кривой; отсюда можно сделать заключение, что решающее влияние на вязкость щелочно-силикатных стекол оказывает объемный фактор.

Экспериментальные закономерности [4] могут быть использованы для теоретического расчета вязкости по крайней мере щелочно-силикатных стекол по их химическому составу.

В настоящей работе такая попытка была предпринята и ниже излагаются полученные результаты. Для этого, учитывая разброс экспериментальных точек на графике [4], для некоторых объемных концентраций были взяты усредненные значения вязкости и нанесены на график с функциональной шкалой *. Полученные на этом графике значения вязкости

* Об использовании шкалы для спрямления кривых температурной зависимости вязкости см. статью В. Т. Славянского с соавторами [5].

…пользованы для вычисления энергий активации при разных температу…х по уравнению Р. Л. Мюллера. Значения $B$ вычислялись из эксперимен…льных данных вязкости (табл. 2), причем среднее значение $B$ оказалось …вным 3,40.

Таблица 2

**Аналитическое нахождение $B$ по уравнению $E = 4{,}57\ (B - \lg 1/\eta)\ T$ для щелочно-силикатных стекол**

| $T_1$ | $T_2$ | Моли $R_2O/см^3$ стекла$\cdot 10^3$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 6 | 9 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| 1673 | 1323 | 3,61 | 3,65 | 3,59 | 3,35 | 3,14 | 3,52 |
| 1573 | 1223 | 3,85 | 3,78 | 3,49 | 3,72 | 3,50 | 3,52 |
| 1623 | 1373 | 3,79 | 3,24 | 3,39 | 3,45 | 3,00 | 2,89 |
| 1673 | 1473 | 3,21 | 3,26 | 3,67 | 3,37 | 3,03 | 3,16 |

$$B_{ср} = 3{,}40$$

Значения $B$, вычисленные по уравнению $B = 2{,}074 + \frac{2}{3} \lg \frac{M}{p}$ (см. …ше), приводятся в табл. 3: среднее значение $B$ в этом случае равно 3,04.

Таблица 3

**Расчет $B$ по формуле $B = 2{,}074 + \frac{2}{3} \lg \frac{M}{p}$**

| $R_2O$ | Моли $R_2O/см^3$ стекла$\cdot 10^3$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| $Li_2O$ | 2,92 | 2,95 | 2,95 | 2,97 | 3,00 | 3,03 | 3,07 |
| $Na_2O$ | 2,94 | 2,97 | 3,01 | 3,03 | 3,11 | 3,17 | 3,27 |
| $K_2O$ | 2,98 | 3,05 | 3,10 | — | — | — | — |

$$B_{ср} = 3{,}04$$

Значение $B$ было использовано для вычисления энергии активации …зкого течения $E_\eta$ для стекол с различной объемной концентрацией ще…очных окислов. Полученные результаты приводятся в табл. 4, из которой …дно, что постоянные значения $E_\eta$ сохраняются при 1100—1400° С.

Таблица 4

**…счет энергии активации щелочно-силикатных стекол в зависимости от температуры и объемной концентрации щелочных окислов в стекле**

| $t$, °C | Концентрация, моли $R_2O/см^3\cdot 10^3$ | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 1000 | 43,3 | 42,0 | 41,0 | 39,6 | 38,2 | 36,0 | 35,8 | 34,6 | 33,2 | 32,5 | 30,4 | 30,8 | 30,1 |
| 1100 | 42,9 | 41,8 | 40,1 | 38,9 | 37,7 | 36,6 | 35,5 | 34,2 | 33,0 | 32,3 | 31,5 | 30,4 | 29,3 |
| 1200 | 42,3 | 41,1 | 40,0 | 39,1 | 37,5 | 36,3 | 35,3 | 34,4 | 33,0 | 32,0 | 30,8 | 30,0 | 29,1 |
| 1300 | 42,3 | 41,0 | 39,8 | 38,6 | 36,5 | 36,4 | 35,2 | 34,1 | 32,8 | 32,0 | 30,9 | 30,2 | 29,6 |
| 1400 | 42,3 | 41,0 | 39,8 | 38,8 | 36,2 | 34,1 | 34,8 | 32,0 | 32,8 | 32,1 | 31,2 | 29,8 | 29,0 |
| …пост = | 42,4 | 41,2 | 39,9 | 38,8 | 37,0 | 36,3 | 35,3 | 34,2 | 32,9 | 32,1 | 31,1 | 30,1 | 29,2 |

В этих пределах температур, собственно, и возможен теоретический ра[с]чет вязкости щелочно-силикатных стекол. Для этого необходимо лиш[ь] знать соотношение между энергией активации вязкого течения и объемно-молекулярной концентрацией щелочных окислов в стекле. Это соотноше[-]ние выражается прямой (рис. 2) и может быть представлено в виде:

$$E_\eta = 48 - 1,05\ m,$$

где $m$ — содержание щелочных окислов в стекле в молях на 1 $см^3$.

Как и следовало ожидать, расчет вязкости по уравнению Р. Л. Мюлле[-]ра дает усредненные значения.

Работы Р. Л. Мюллера по текучести стеклообразных силикатов бази[-]руются на рассмотрении энергии связи в структуре стекла. На основани[и] вычисления энергии вязкого тече[-]ния (энергии активации) из экспе[-]риментальных данных о темпера[-]турной зависимости вязкости ряд[а] стекол Р. Л. Мюллер приходит [к] выводу, что разрыва связи Si — [O] не может происходить. Найден[-]ные им величины энергии акти[-]вации значительно меньше энер[-]гии связи $E_v$, поэтому он предпо[-]лагает, что в процессе термичес[-]ких колебаний может происходит[ь] обмен связями между соседним[и] атомами, для чего требуется зна[-]чительно меньше энергии. Есл[и] для разрыва связи Si — O требу[-]ется ~ 90 *ккал*, то энергия ак[-]тивации вязкого течения для ряд[а] кремненатриевых стекол лежит в пределах 25—45 *ккал*.

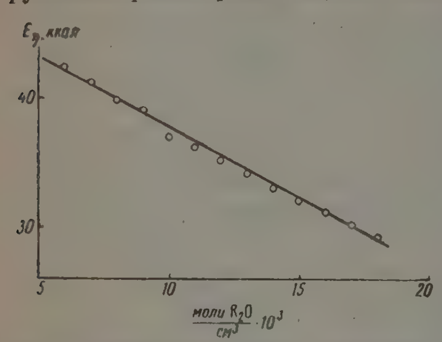


Рис. 2. Зависимость энергии активации щелочно-силикатных стекол от объемного содержания окислов щелочных металлов в стеклах

Зависимость энергии активации вязкого течения от количества и вели[-]чины энергии Si—O связей в стекле является очевидной. Однако энерги[я] активации вязкости зависит и от других факторов. Это подтверждается[,] например, тем, что в ряде случаев вычисленные и экспериментальны[е] значения константы $B$ сильно различаются (см. табл. 1). Поэтому дл[я] объяснения влияния тех или иных компонентов химического состав[а] стекла на энергию активации вязкого течения необходимо дальнейше[е] изучение связи между структурно-энергетическими характеристикам[и] и вязкостью стекол.

Дальнейшее развитие работ, с нашей точки зрения, целесообразно [по] двум направлениям.

Во-первых, дальнейшая детализация величин энергии связи, которы[е] впервые были предложены Р. Л. Мюллером для стекол, причем рассма[т]ривалась лишь энергия связи Si — O, как играющая самую существенну[ю] роль. Вместе с тем на свойства стеклообразных систем оказывают влияни[е] также и величины энергии связи Me — O. Можно предполагать, что уч[ет] роли этих величин при систематическом изучении вязкости расплавленн[ых] силикатов должен привести к теоретически обоснованным соотношения[м] между химическим составом и вязкостью стекол, в первую очередь простых[,] затем и более сложных промышленных составов.

Во-вторых, развитие исследований по изучению соотношений межд[у] ионной рефракцией и вязкостью стекол. Дингвол и Мур [6] показали в частном случае при замещении 8% $SiO_2$ на разные окислы металлов, чт[о] между частной рефракцией ионов металлов и вязкостью стекол существуе[т] определенная закономерность. Было бы чрезвычайно интересно полу[-]чить опытные данные для ряда других случаев, других систематическ[и] меняющихся составов и сделать на их основе обобщения о связи межд[у]

фракцией и вязкостью стекол. Залогом успеха такого рода исследова-
я может служить пример работ К. С. Евстропьева [7] по изучению ре-
акции кислородного иона в стеклах. Полученные им закономерности свя-
вали рефракцию с энергией структурной сетки для целого ряда стекол,
том числе и сложных составов. Для вязкостных характеристик стекла
шающее значение имеют энергетические характеристики, из чего мож-
заключить, что между рефракцией и вязкостью также должны иметь
сто строгие закономерные соотношения.

## Выводы

Энергия активации расплавленных стекол растет с повышением содер-
ния кремнезема в стекле. Установлено, что энергия активации в ряду
ойных кремнещелочных стекол растет от литиевых к калиевым стеклам.
ергия активации кремнесвинцовых стекол приблизительно совпадает
энергией активации для кремненатриевых стекол. В тройной системе
$_2O$ — PbO — $SiO_2$ замена свинца на натрий почти не меняет энергии
тивации стекол, хотя вообще энергия активации стекол этой системы
сколько ниже по сравнению с кремненатриевыми стеклами. Энергия
тивации алюмобариево-боросиликатных стекол значительно выше всех
угих стекол.

Поступила
22.IV.1958

## ЛИТЕРАТУРА

Р. Л. Мюллер, Ж. прикл. химии, 28, 363, 1077, 1955; Тр. Томск. ун-та им. В. В. Куйбышева, 145, 33, 1957.
Сборник под ред. акад. И. В. Гребенщикова, «Физико-химические свойства тройной системы: окись натрия—окись свинца — кремнезем», Изд-во АН СССР, 1949.
В. Т. Славянский, Е. Н. Крестникова, Ж. оптико-механическая пром-сть, № 10, 1958.
L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, J. Amer. Ceram. Soc., 35, 155, 1952.
В. Т. Славянский, М. П. Новикова, Л. В. Исаева, Е. Н. Крестникова, Ж. оптико-механическая пром-сть, № 1, 1958.
A. G. F. Dingwall, H. Moore, J. Soc. Glass Technol., 37, 316T, 1953.
К. С. Евстропьев, Ж. физ. химии, 20, 561, 605, 1946.

---

## HE NATURE OF THE VALENCE BOND FORCES IN THE STRUCTURE OF GLASS AND THE PART THEY PLAY IN VISCOUS FLOW

*Y. T. Slavyanskiĭ (Leningrad)*

Summary

The present work demonstrates certain quantitative correlations between the activa-
n energy of viscous flow and the chemical composition of glasses. The activation energy
molten glasses grows with increasing silica content. The activation energy in the series
double alkaline-silicate glasses has been found to increase on passing from
hium to potassium glass. The same quantity for lead silicate glasses is approxima-
y equal to that for sodium silicate glasses. In the ternary system $Na_2O$ — PbO—
$SiO_2$ the substitution of sodium by lead practically causes no change in the activa-
n energy, although in general the latter is somewhat lower than the sodium
icate glasses. The activation energy of alumobaroboro silicate glasses is considerably
her than that of all others.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ И ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КИСЛОРОДОМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

*А. В. Карякин*

При исследовании сенсибилизированного окисления бензальдегида, тетралина и изопропилбензола нами было ранее показано, что производные антрахинона и акридина обладают избирательным сенсибилизирующим действием [1]. Одновременно была установлена четкая взаимосвязь сенсибилизирующего действия этих веществ с сильным тушением их флуоресценции молекулярным кислородом и наличием у них замедленной флуоресценции в адсорбированном состоянии.

Однако акридонимин (9-аминоакридин) является исключением из этого правила. Он не сенсибилизирует окисления даже бензальдегида, хотя его флуоресценция тушится кислородом.

В таблице приведены опытные данные, которые показывают существование связи между сенсибилизирующим действием веществ и тушением их флуоресценции молекулярным кислородом. Кроме того, в таблице даны положение электронных уровней и наличие замедленной флуоресценции (фосфоресценции) адсорбатов при комнатной температуре [2].

**Взаимосвязь сенсибилизирующего действия производных антрахинона и акридина с тушением их флуоресценции**

| Наименование соединения | Положение электронного уровня, mμ | Тушение флуоресц. кислородом | | Замедлен. флуоресценц. | Сенсибилизирующее действие |
|---|---|---|---|---|---|
| | | пары | адсорб. | | |
| Антрахинон | 387,5 | Сильно | Сильно | Есть | Есть |
| Антранол | 390 | » | » | » | » |
| β-Оксиантрахинон | 412,5 | Терм. окисл. | » | » | » |
| β-Аминоантрахинон | 450 | Сильно | » | » | » |
| α-Оксиантрахинон | 510 | Терм. окисл. | Нет | Нет [3] | Нет |
| α-Аминоантрихинон | 515 | То же | » | » | » * |
| 1,4-Диоксиантрахинон | 525 | Нет | » | » | » |
| α-Хлорантрахинон | — | Терм. окисл. | Сильно | Есть | Есть |
| 1-Аминоакридин | 485 | — | Нет | Нет | Нет * |
| 2-Аминоакридин | 480 | — | » | » | » |
| 3-Аминоак идин | 490 | — | Сильно | Есть | Есть |
| Акридонимин (9-аминоакридин) | 470 | — | » | » | Нет |
| 3-6-Диаминоакридин | 505 | — | » | » | Есть |

* Для этих веществ отмечено даже ингибиторное действие на темновое термическое окисление бензальдегида.

Для хлорофилла и его аналогов, в том числе для фталоцианина Mg и без металла, также можно сделать вывод, что у них имеет место прямая

вязь между тушением их флуоресценции и сенсибилизирующим дейст-ием не только для окислительных, но и восстановительных реакций [4].

Таблица показывает четкую взаимосвязь сенсибилизирующего дейст-ия производных антрахинона и акридина с сильным тушением их флуо-есценции молекулярным кислородом и наличием у них замедленной луоресценции, т. е. существованием триплетного уровня.

Тушение флуоресценции производных антрахинона и акридина было анее [2] объяснено возможным переходом возбужденной молекулы при толкновении с $O_2$ в местабильное (триплетное) состояние, которое отли-ается от сингулетного на 0,1—0,2 eV (для β-аминоантрахинона). Тушение луоресценции не имеет места в том случае, когда расстояние между уров-ями значительно больше, чем 0,1—0,2 eV, как, например, у α-аминоантра-инона — 0,9 eV. На триплетном уровне молекула, вследствие наличия вух неспаренных электронов, способна присоединять валентно-ненасы-енную молекулу кислорода, являющуюся бирадикалом, с образованием еустойчивого комплекса-мольоксида. Поэтому тушение флуоресценции вляется признаком присоединения кислорода к возбужденной светом мо-екуле, имеющей близко расположенный триплетный уровень.

На основании сопоставления явления сенсибилизации с аналогичным влением тушения флуоресценции, а также литературных данных [5, 6], ожно сделать следующие заключения о механизме сенсибилизации реак-ий окисления.

Сенсибилизатор при поглощении кванта света переходит в возбужден-ое состояние, а затем — в метастабильное (триплетное) состояние в ре-ультате воздействия парамагнитной молекулы $O_2$

$$S \xrightarrow{h\nu} S^* \xrightarrow{O^2} \cdot S \cdot\cdot$$

ирадикал, т. е. молекула в триплетном состоянии, может присоеди-ить кислород с образованием неустойчивого комплекса со свойствами радикала

$$\cdot S \cdot + O_2 \rightarrow \cdot SO_2 \cdot$$

Однако кислород при больших давлениях уменьшает абсолютную корость поглощения $O_2$ в сенсибилизированной реакции окисления *н*-мас-ного альдегида. Она снижается в четыре раза при увеличении дав-ения $O_2$ с 4 до 750 *мм*. Следовательно, кислород при больших давлениях бладает ингибиторным действием на фотореакцию, дезактивируя моль-сид по следующему механизму [7]:

$$(SO_2)[\uparrow][\uparrow] + O_2[\downarrow][\downarrow] \rightarrow \widetilde{S}[\uparrow\downarrow] + O_2[\downarrow\uparrow] + O_2[\uparrow][\uparrow].$$

Бирадикалы $\cdot SO_2 \cdot$, обладающие повышенной химической активно-ью, ответственны за сенсибилизацию фотоокисления органических со-инений [5]. При этом возможны следующие начальные стадии цепной акции окисления.

а) Бирадикал $\cdot SO_2 \cdot$ передает электронную энергию возбуждения окис-емой молекуле, переводя ее в бирадикальное состояние, причем переда-энергии должна происходить с некоторой вероятностью, как это имеет сто при сенсибилизированной флуоресценции [5, 8]. Этот процесс воз-жен только в том случае, если электронный уровень сенсибилизатора ниже электронного уровня окисляемой молекулы.

б) Бирадикал $\cdot SO_2 \cdot$ дегидрирует окисляемую молекулу с образова-ем соответствующего радикала. Дегидрирование органических соеди-ний может происходить с большой вероятностью вследствие его повы-нной протоноакцепторной способности.

Следовательно, сенсибилизированное окисление бензальдегида может оисходить путем передачи энергии возбуждения с переводом молекулы

бензальдегида в бирадикальное состояние только для антрахинона и антранола, имеющих электронный уровень выше 400 mμ, что соответствует электронному уровню бензальдегида:

$$\cdot SO_2\cdot + C_6H_5C\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_5\dot{C}\begin{smallmatrix}/O\cdot\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + S + O_2.$$

Не исключена возможность одновременной передачи в этом процессе кислорода бензальдегиду, как это предполагает Шенк [6]

$$\cdot SO_2\cdot + C_6H_5C\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_5\underset{\dot{O}_2}{\overset{}{C}}\begin{smallmatrix}/O\cdot\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + S.$$

Дальнейшее развитие цепной реакции осуществляется бирадикалами; это дано в [5, 9].

Однако дегидрирование молекулы бензальдегида $\cdot SO_2\cdot$ более вероятно для производных антрахинона и акридина*.

$$\cdot SO_2\cdot + C_6H_5C\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_5\dot{C}{/\!\!/}O + \cdot SO_2H.$$

Следует ожидать, что протоноакцепторные свойства мольоксида $\cdot SO_2\cdot$ будут зависеть от степени сродства к водороду молекулы красителя-сенсибилизатора (с образованием гидрированной его формы). Это находит свое подтверждение при изучении фотосенсибилизированного разрушения целлюлозы кислородом, а также при исследовании других фотореакций, идущих в присутствии производных антрахинонов, для которых была обнаружена гидрированная форма, обладающая характерной окраской [11]. Кроме того, дегидрирующая способность антрахинона и акридинов известна не только для фотореакций. Поэтому следует ожидать, что если сенсибилизатор обладает меньшей протоноакцепторной способностью, то он будет слабее фотосенсибилизировать окисление органических веществ. Опыт согласуется с этим предположением. Антрахинон, имеющий две карбонильные группы, значительно сильнее сенсибилизирует фотоокисление по сравнению с антранолом, имеющим один атом кислорода, а также по сравнению с β-окси- и β-аминоантрахинонами. Не исключена возможность, что антрахинон сенсибилизирует окисление бензальдегида двумя путями.

Акридон-имин (9-аминоакридин), у которого один из водородов аминогруппы находится у азота гетероцикла, не сенсибилизирует фотоокисление, несмотря на то что он образует мольоксид, обладающий слабыми протоноакцепторными свойствами.

Для тетралина и изопропилбензола неизвестно метастабильное (триплетное) состояние, но можно предположить по аналогии с бензолом и его производными, что триплетный уровень лежит значительно выше (в ультрафиолетовой области спектра). Следовательно, передача энергии возбуждения маловероятна, а поэтому следует считать, что бирадикал $\cdot SO_2\cdot$ вызывает дегидрирование углеводорода с образованием соответствующего радикала, который развивает цепную реакцию.

---

* Е. В. Грушкун и Э. С. Бородин [10] на основе изучения сенсибилизированного окисления бензальдегида метиленовым голубым и антрахиноном считают первичным процессом данной реакции дегидрирование бензальдегида с образованием лейкооснования красителя без участия мольоксида.

Механизм сенсибилизированного окисления тетралина (аналогично—опропилбензола) можно представить в виде уравнений:

$$\cdot SO_2\cdot + >CH_2 \rightarrow \cdot SO_2H + \cdot>CH;$$

$$\cdot>CH + O_2 \rightarrow >C\begin{matrix}H\\O-O\cdot\end{matrix};$$

$$>C\begin{matrix}H\\O-O\cdot\end{matrix} + >CH_2 \rightarrow >C\begin{matrix}H\\O-O-H\end{matrix} + \cdot>CH \text{ и т. д.}$$

Регенерация сенсибилизатора может происходить по следующему канизму:

$$\cdot SO_2H \rightarrow S + HO_2\cdot$$

$$2HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2.$$

Следовательно, можно предположить, что мольоксид, обладающий вышенной химической активностью, ответствен за начальные стадии пной реакции окисления. Требуется отметить, что при тушении флуоресенции также образуется мольоксид.

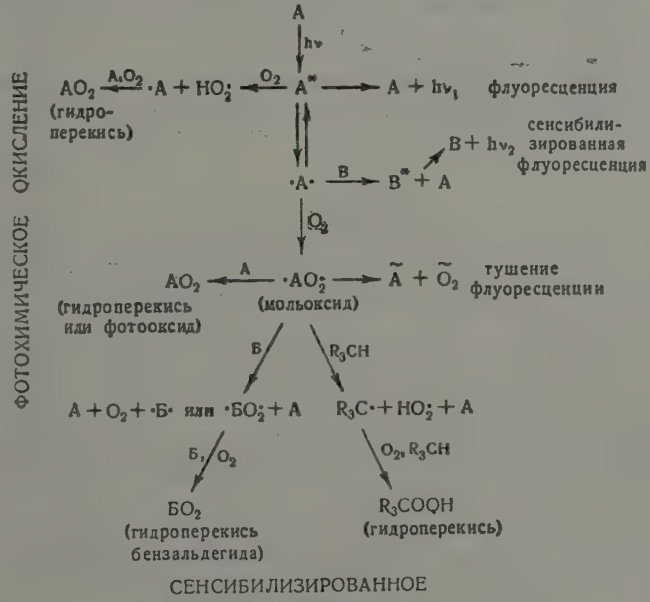



Схема взаимодействия возбужденной светом молекулы с кислородом и другими молекулами: *А*, *Б* и *В* — молекула в основном состоянии, $A^*$ — молекула в возбужденном состоянии, $\cdot A\cdot$ — молекула в триплетном (бирадикальном) состоянии, $A^\cdot$ — радикал молекулы, $AO_2$ ($БO_2$) — гидроперекиси, $R_3CH$ — молекула углеводорода

На основании вышеизложенного можно представить следующую схему имодействия возбужденной светом молекулы с кислородом и с другими лекулами, приводящую к различным процессам и реакциям (см. схему).

Тушение флуоресценции и реакции как прямого, так и сенсибилизированного окисления происходит через мольоксид — непрочный комплекс кислорода с молекулой вещества, находящейся в возбужденном три-

плетном состоянии. Следовательно, метастабильное (триплетное) состояни молекулы определяет не только процесс тушения ее флуоресценции пара магнитными агентами, но и реакцию как прямого, так и сенсибилизиро ванного окисления.

В настоящее время считается общепризнанной существенная рол триплетного состояния в других фотохимических реакциях, но до си пор триплетное состояние не принимается во внимание при рассмотрени термических реакций, хотя при низкой температуре это состояние стано вится возможным.

Автор выражает глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину, по руководством которого была выполнена настоящая работа.

## Выводы

1. Установлена четкая взаимосвязь сенсибилизирующего действи веществ с сильным тушением их флуоресценции и наличем у них замед ленной флуоресценции в адсорбированном состоянии.

2. Предложен механизм начальных этапов фотосенсибилизированно реакции окисления бензальдегида, тетралина и изопропилбензола. Сен сибилизация фотоокисления органических веществ производится мольок сидом — непрочным комплексом сенсибилизатора с кислородом, кото рый или передает энергию возбуждения окисляемой молекуле, или ж дегидрирует ее, что более вероятно.

3. Дана схема взаимодействия возбужденной светом молекулы с кис лородом и другими молекулами, приводящая к различным процессам реакциям.

Поступила
22.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Карякин и А. В. Шабля, Докл. АН СССР, 112, 688, 1957; А. В. Карякин и В. А. Никитин, Ж. физ. химии, 32, 1431, 1958.
2. А. В. Карякин, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР. Сер. физ., 13, 9, 194 А. В. Карякин, Ж. физ. химии, 23, 1332, 1345, 1949; Изв. АН СССР. Се физ., 15, 556, 1951.
3. А. В. Карякин, Я. М. Калениченко, Ж. физ. химии, 26, 103, 195
4. В. Б. Евстигнеев, А. А. Красновский, Докл. АН СССР, 58, 41 1947; А. А. Красновский, Докл. АН СССР, 58, 617, 1947; 60, 421, 194 А. А. Красновский, Г. Н. Брин, Докл. АН СССР, 58, 1087, 194 Е. Рабинович, Фотосинтез, ИЛ, 1953.
5. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1948, Вопрос химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССІ 1955, стр. 85.
6. H. L. J. Bäckström, J. Amer. Chem. Soc., 49, 1460, 1927; H. L. J. Bäcks röm, H. A. Beatry, J. Phys. Chem., 35, 2530, 1931; Z. phys. Chem.; (B), 2 99, 1934; W. P. Yorissen, P.A. A. van der Beck, Recueil traw. chim. P. B 46, 22, 1927; 47, 986, 1928; 49, 138, 1930 G. O. Schenck, K. Ziegle Naturwiss., 32, 157, 1944. G. O. Schenck, H. Wirth, Naturwiss., 40, 14 1953; G. O. Schenck, Z. Naturforsch, 36, 59, 1948; Naturwiss., 35, 28, 194 Z. Elektrochem., 1, 505, 1951; G. O. Schenck, K. G. Kinnel, Naturwi senschaft, 64, 12, 1952; Naturwissenschaften, 43, 71, 1956; C. H. Bamfor M. I. S. Dewar, J. Soc. Dyers and Colourists, 65, 674, 1949; Proc. Roy. Soc. (A 198, 252, 1949; J. L. Bolland, H. K. Copper. Proc. Roy. Soc. (A), 22 405, 1954.
7. Н. Я. Шляпнитох, Докл. АН СССР, 99, 141, 1954.
8. А. Н. Теренин, А. В. Карякин, Изв. АН СССР, Сер. физ. 15, 550, 195 Докл. АН СССР, 96, 269, 1954.
9. А. В. Карякин, В. А. Никитин, Изв. АН СССР, Сер. физ., 17, 63 1953; Ж. физ. химии, 27, 1867, 1953.
10. Е. В. Грушкун, Э. С. Бородин, Уч. зап. Вильн. ун-та, Серия мат физ., хим., 5, 79, 1956.
11. A. Landolt, J. Soc. Dyers and Colouristr, 65, 659, 1949; J. J. Mor H. J. Stonehill, J. Chem. Soc. (L), 788, 1957.

# OXIDATION SENSITIZATION OF ORGANIC SUBSTANCES AND EXTINCTION OF THEIR FLUORESCENCE BY OXYGEN

*A. V. Karyakin (Moscow)*

Summary

A study of the oxidation of benzaldehyde, tetralin and isopropylbenzene, photosen-ized by anthroquinone and acridine derivatives has shown that there is selectivity in e sensitizing action of substances. A clearly defined relationship has been established tween the sensitizing action of the above compounds and the strong extinction they dergo under the action of molecular oxygen and the presence in them of a retarded phos-orescence, i. e., the existence of a closely situated metastable triplet level.

A mechanism has been proposed for the initial stages of the photosensitized oxidation benzaldehyde, tetralin and isopropylbenzene. The sensitization of the photooxidation organic substances is brought about by moloxide, an unstable complex of the sensi-er with molecular oxygen, that either transmits the excitation energy to the molecule dergoing oxidation, or, what is more probable, dehydrogenates the latter.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

## II. ЗАВИСИМОСТЬ СТРОЕНИЯ И КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ ОСАДКОВ КОБАЛЬТА ОТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

*Ю. М. Полукаров*

В настоящей статье приводятся данные по исследованию влияния кислотности электролита, плотности тока, температуры, концентрации кобальта и борной кислоты на магнитные характеристики и строение электролитических осадков кобальта.

### Экспериментальная часть

Осадки для магнитных исследований получались на медных стержнях *. Методика исследования подробно описана в работе [1]. В процессе работы была обнаружена сильная зависимость магнитных свойств осадка от длительности работы ванны. Как было установлено, это объяснялось влиянием продуктов, образующихся на аноде. Разделение анодного и катодного пространства пористой стеклянной перегородкой позволило устранить этот недостаток.

В качестве основного электролита использовался раствор, содержащий 140 *г/л* сернокислого кобальта, 30 *г/л* борной кислоты. Процесс осаждения проводился при 20° С.

При исследовании влияния кислотности раствора на магнитные свойства осадков было обнаружено, что последние резко меняются в интервале pH = 1,9—2,6. Также резко в этом интервале pH меняются и внутренние напряжения в осадке, измеряемые методом гибкого катода (рис. 1).

Интересно отметить, что величина pH, при которой проводилось осаждение кобальта, сказывалась на поведении осадков после прекращения процесса электролиза. Так, магнитные характеристики осадков кобальта, полученных из растворов с кислотностью, соответствующей pH = 1,3—1,9, не менялись во времени в отличие от покрытий, нанесенных при более высоких pH (5,0—6,4). В табл. 1 и 2 приводятся данные, характеризующие

Таблица 1

**Изменение коэрцитивной силы электроосажденного кобальта со временем, протекающим после его осаждения (pH = 5,5 и $D_к$ = 40 mA/*см*²)**

| Время | 30 сек. | 10 мин. | 1 час | 24 часа |
|---|---|---|---|---|
| $H_c$ *эрст* | 140 | 117 | 106 | 105 |

изменение во времени коэрцитивной силы осадков кобальта, полученных при pH электролита 5,5—6,2. При замораживании в жидком азоте осадков кобальта после их получения первоначальное значение коэрцитивной силы осадка может быть сохранено значительное время.

* Так как величина коэрцитивной силы тонкого слоя ферромагнетика зависит от его толщины, то осадки кобальта получались достаточно толстыми и одинаковыми по толщине (подробнее см. [1]).

Таблица 2

**Влияние кислотности электролита и плотности тока на изменение коэрцитивной силы электроосажденного кобальта во времени**

| pH электролита | 5,5 | | | | | 6,2 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ілотность тока, mA/$см^2$ | 0,5 | 2 | 5 | 10 | 30 | 10 | 20 | 30 |
| $I_c$ через 30 сек. | 166 | 106 | 92 | 85 | 103 | 125 | 163 | 195 |
| $I_c$ через 24 часа | 166 | 88 | 64 | 57 | 70 | 85 | 92 | 120 |

В дальнейших исследованиях все магнитные измерения проводились ерез 24 часа после получения образцов.

На рис. 2 приводятся кривые, характеризующие зависимость коэрцитивной силы осадка кобальта от плотности тока при различных значениях pH электролита. Измерение отношения $B_r/B_m - H$ показало, что для садков кобальта, полученных при H = 3,6—5,5, оно колеблется около начения, равного 0,4; для осадков, олученных при pH = 1,3—1,9, эта еличина лежит в пределе 0,6—0,75.

Рис. 1

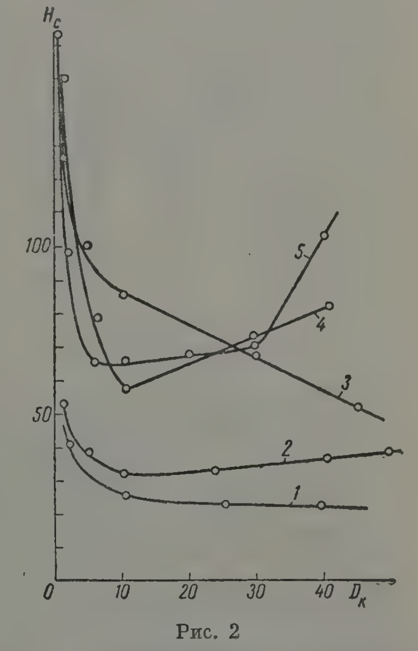



Рис. 2

Рис. 1. Влияние pH электролита на величину *1* — коэрцитивной силы и *2* — внутенних напряжений осадков кобальта; *3* — отношение $B_r / B_m - H$, $D_к = 10$ mA / $см^2$

Рис. 2. Влияние плотности тока на коэрцитивную силу осадков кобальта, при разичных значениях pH электролита: *1* — pH = 1,6, *2* — pH = 2,2, *3* — pH = 2,6, *4* — pH = 3,6, *5* — pH = 5,5

При исследовании влияния температуры электролита на магнитные арактеристики осадков кобальта была обнаружена сильная зависимость еличины коэрцитивной силы от температуры (рис. 3).

Увеличение концентрации кобальта в ванне до 500 *г/л* хотя и приводило к некоторому повышению коэрцитивной силы осадка, однако общий од кривых, характеризующих зависимость магнитных свойств от pH аствора и плотности тока, оставался прежним (рис. 4).

В табл. 3 приводятся данные о влиянии концентрации борной кислоты а величину коэрцитивной силы электролитического кобальта.

Таблица 3

**Влияние концентрации борной кислоты на величину коэрцитивной силы в осадках кобальта**
**$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 140 г/л; pH = 1,8; $D_k$ = 10 mA/см²**

| $H_3BO_3$ г/л | 0 | 10 | 30 | 40 |
|---|---|---|---|---|
| $H_c$ эрст. | 54 | 33 | 31 | 42 |

Особенно резко проявляется зависимость магнитных характеристик электролитических покрытий из кобальта от концентрации борной кислоты при высоких плотностях тока и высокой концентрации соли кобальта

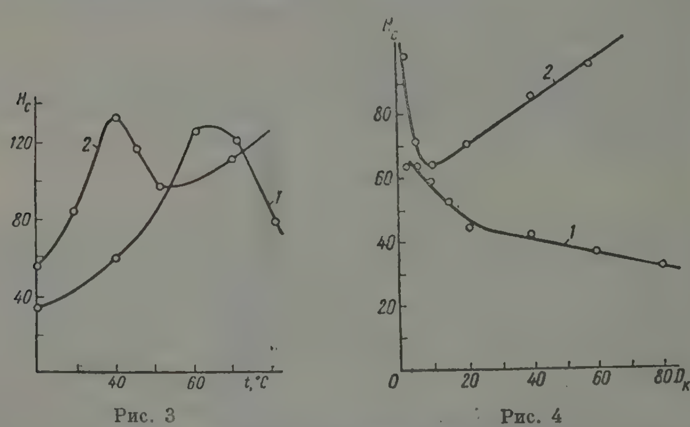



Рис. 3                                Рис. 4

Рис. 3. Влияние температуры на величину коэрцитивной силы осадков кобальта: *1* — pH = 1,9; *2* — pH = 5,5

Рис. 4. Влияние плотности тока на коэрцитивную силу осадков кобальта при различных значениях pH электролита и повышенном содержании сернокислого кобальта (500 г / л): *1* — pH = 1,6; *2* — pH = 6

(рис. 5, *а*). Из рисунка видно, что введение в раствор борной кислоты приводит при высоких плотности тока и pH электролита к значительному уменьшению коэрцитивной силы осадка кобальта. На рис. 5,*б* представлена зависимость коэрцитивной силы электролитического кобальта от pH электролита.

Измерения количеств водорода, включенного в осадки кобальта, полученные из стандартного раствора, привели к установлению сильной зависимости количества включенного водорода от pH электролита (табл. 4

Таблица 4

**Зависимость количества водорода, включенного в осадок кобальта от pH электролита; $D_k$ = 10 mA/см²**

| pH | 1,3 | 1,8 | 3,1 | 4,8 | 6,2 |
|---|---|---|---|---|---|
| *V*, см³/г | 3 | 2,2 | 8,5 | 9,0 | 12 |

На основании электрономикроскопических исследований поверхности электролитических осадков из кобальта, полученных при pH электролита 1,3—1,9, было установлено, что покрытия состоят из довольно мелких кристаллов, размер и характер строения которых мало меняются с изменением плотности тока. С уменьшением кислотности раствора (pH = 2,6 и выше) размер кристаллов резко возрастает (рис. 6). При этом размер кристаллов и их строение в сильной степени зависят от плотности тока.

В результате рентгенографических исследований было установлено, что в интервале pH электролита 1,3—1,9 образуется осадок кобальта, состоящий из двух фаз, а именно: гексагонального и кубического кобальта. При более высоких pH покрытия состоят из одного гексагонального кобальта. Эти данные согласуются с результатами работы [2].

Исследование текстуры позволило установить, что кристаллы в осадках, полученных в интервале pH = 1,3—1,9, ориентированы плоскостью

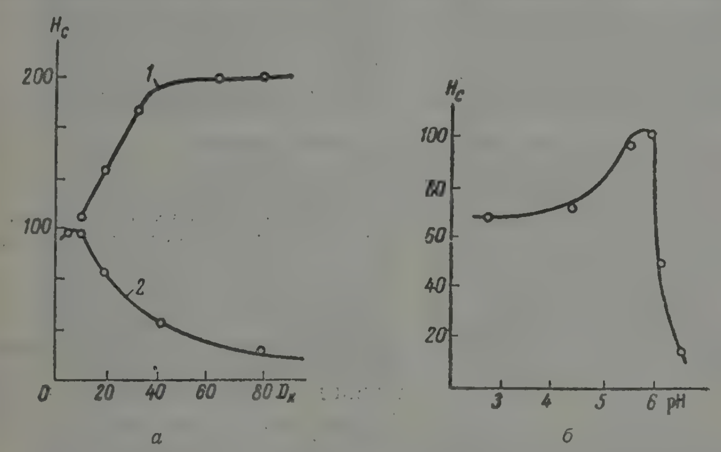



Рис. 5. *а*—Влияние плотности тока *1*—($1M$ $CoSO_4$; *2*—$1M$ $CoSO_4$ + +$0,5M$ $H_3BO_3$) и *б* — pH электролита ($1,8M$ $CoSO_4$ + $0,5M$ $H_3BO_3$) на коэрцитивную силу осадков кобальта при повышенном содержании сернокислого кобальта

$(\bar{0}10)$ параллельно поверхности катода. При высоких pH электролита осадок имеет слабовыраженную ориентацию кристаллов, при этом плоскость базиса оказывается параллельной поверхности катода. В табл. 5 приводятся данные изменения текстуры в зависимости от температуры электролита.

Таблица 5

**Влияние температуры электролита на ориентацию кристаллов в осадках кобальта, полученных из стандартного раствора при pH = 5,9 и $D_к$ = 10 mA/см²**

| Температура, °C | 20 | 35 | 40 | 60 |
|---|---|---|---|---|
| Ориентация | Неориентирован | (1000) | (1000) | $(10\bar{1}0)$ |

## Обсуждение результатов

Как уже упоминалось, в работе [2] было обнаружено образование модификации кубического кобальта (термодинамически устойчивой лишь выше 400°) при электроосаждении из растворов с низким значением pH.

Магнитные методы исследования, как весьма структурно-чувствительны в сочетании с другими методами позволили исследовать более подроб условия, приводящие к образованию осадков с различным фазовым со ставом.

Параллельное проведение исследований внутренних напряжений магнитных характеристик электролитических осадков кобальта, получе ных при различных pH, позволило установить резкое изменение величи напряжений, коэрцитивной силы и остаточной индукции в интервале pH = 1,9—2,6. При этом, как видно из рис. 1, высокие внутренние напряж ния в осадках, полученных при низких значениях pH электролит соответствуют малым величинам коэрцитивной силы. Учитывая, что магнет стрикция кобальта отрицательна [3], следовало бы ожидать более выс кой коэрцитивной силы в случае осадков кобальта, полученных при ни ких значениях pH. Обратная зависимость коэрцитивной силы от напр жений, установленная в настоящем исследовании, указывала на разл чие в строении осадков, полученных при pH = 1,3 — 1,9 и при pH = 2,6—5,6. Электрономикроскопические и рентгенографические иссл дования подтвердили это предположение. Кроме того, кристаллы осадк гексагонального кобальта, полученные при низких pH, были ориент рованы таким образом, что ось более трудного намагничивания была н правлена перпендикулярно поверхности катода; следовательно, оси бол легкого намагничивания лежали в направлении магнитного поля. Орие тация в покрытиях, полученных при более высоких pH электролита, ук зывала на расположение оси более трудного намагничивания параллельн плоскости катода.

Учитывая данные о текстуре, следовало ожидать, что осадки, получе ные при низких значениях pH раствора, должны намагничиваться зн чительно легче, а коэрцитивная сила их должна менее сильно зависеть внутренних напряжений, чем в случае осадков из растворов с высоки pH, так как величина магнетострикции вдоль оси (0001) меньше величин магнетострикции в перпендикулярном направлении приблизительно 10 раз [3]. Приведенные выше экспериментальные данные находят в согласии с этим заключением.

Такое же влияние оказывает характер ориентации кристаллов кобал та на величину коэрцитивной силы осадка и при исследовании завис мости этой величины от температуры (рис. 3 и табл. 5). Обнаружен резкое изменение в строении электролитических осадков кобальта п достижении определенного предела pH электролита, по-видимому, свид тельствует об изменении механизма процессов, протекающих на катод

Действительно, при полярографическом исследовании восстановлен ионов кобальта на ртутном капельном электроде было обнаружено, ч выше некоторго значения pH раствора появляется новая волна. Исслед это явление, Брдичка [4] предположил, что при повышенных значения pH в растворе образуются менее гидратированные ионы $[Co(H_2O)_5OH]$ которые разряжаются при более положительном потенциале (приблизител но на 0,2 *V*), чем ионы $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Ускорение процесса разряда ион при повышении pH наблюдалось также и для целого ряда друг систем [5].

В соответствии с результатами данных исследований В. А. Соловье и О. А. Абраров [6] установили, что в процессе электроосаждения кобаль при значении pH $\sim$ 2 происходит резкое изменение поляризации элек рода.

Таким образом изменение кинетики электрохимической реакции выд ления кобальта происходит приблизительно в том же интервале кисло ности раствора, при котором в настоящем исследовании наблюдалось и менение строения и физико-химических свойств осадка. Основываясь данных электрохимических исследований, можно предположить, что ра личия в строении электролитических осадков, возникающих в условия

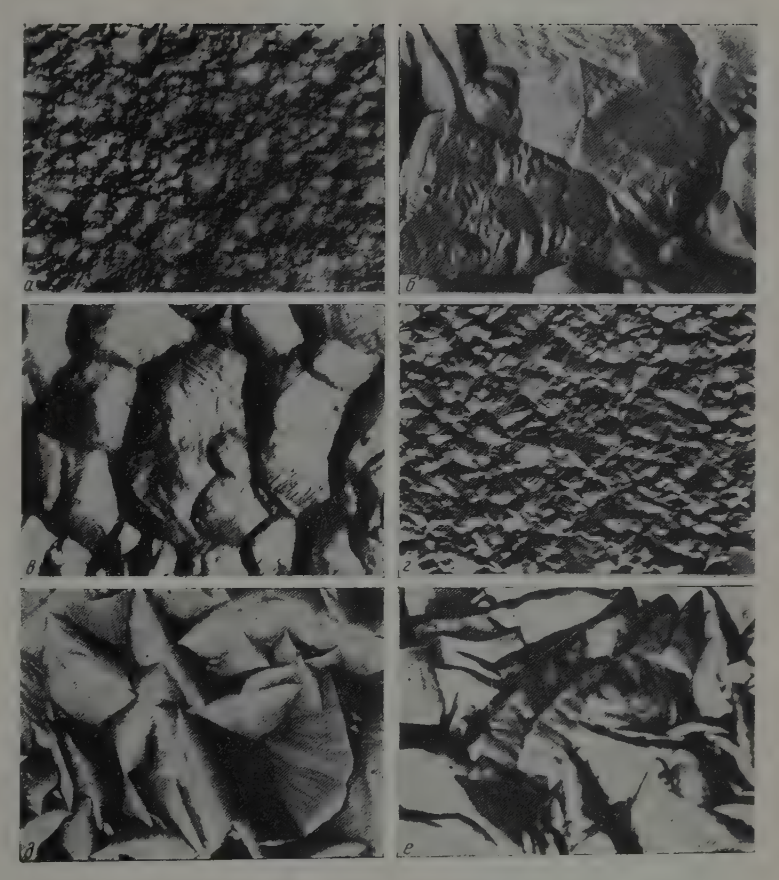


Рис. 6. Строение поверхности электролитических осадков кобальта; ×12000
*а* — pH = 1,9, $D_к$ = 10 mA / *см*²; *б* — pH = 2,6, $D_к$ = 10 mA / *см*²;
*в* — pH = 2,6, $D_к$ = 60 mA / *см*²; *г* — pH = 5,6, $D_к$ = 1 mA / *см*²;
*д* — pH = 5,6, $D_к$ = 10 mA / *см*²; *е* — pH = 5,6, $D$ = 40 mA / *см*²

зличной кислотности раствора, определяются различной прочностью язи иона кобальта с молекулами воды.

При электрономикроскопических исследованиях было обнаружено, о поверхность осадков кобальта, полученных из растворов с низким ачением pH, состоит из мелких кристаллов и по характеру строения поминает собой осадки металлов, полученных из цианистых электротов. Осадки, полученные из менее кислых электролитов, имели значильно более крупные кристаллы, как это и следовало ожидать, исходя представлений, развитых Брдичкой.

Следует иметь в виду, что наряду с влиянием на строение электролиских осадков кобальта характера разряжающегося комплекса следует итывать и процессы, происходящие непосредственно при формировании адка, а также его фазовый состав. Как уже указывалось, осадок, обрающийся при низких значениях pH электролита, представляет собой двухзную смесь кристаллов гексагонального и кубического кобальта. Как ло показано в нашей лаборатории, фазовый состав может оказывать знательное влияние на строение поверхности электролитического осадка [7].

При анализе вопроса о зависимости строения осадка кобальта от кистности электролита необходимо учитывать также и то, что при электроаждении протекают два процесса — разряд ионов кобальта и разряд нов водорода. Как было показано в работе К. М. Горбуновой и Н. А. Шикова [8], включение водорода в электролитический осадок никеля мот приводить к образованию гексагональной модификации никеля. На ияние различных присадок, вводимых при плавлении кобальта, на темратуру фазового перехода указывал Хашимото [9].

Как было показано, количество водорода, включающегося в осадки кольта, увеличивается при переходе к покрытиям, полученным из менее слых электролитов. Таким образом резкое изменение строения и свойств адков кобальта при переходе от pH = 1,9 до 2,6 является результатом йствия совокупности взаимосвязанных факторов.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность оф. К. М. Горбуновой за интерес к работе, ценные указания и советы.

## Выводы

1. Исследовано влияние электрохимических условий получения кольта на его строение и магнитные свойства.
2. Показано, что на строение и магнитные характеристики осадка кольта оказывает сильное влияние кислотность электролита.
3. Установлено, что осадки, полученные при низких значениях pH ,3—1,9) электролита, содержат значительно меньшее количество водоода, чем при более высоких pH (2,6—6,2).
4. Обнаружено, что в покрытиях кобальта, полученных при pH электолита 5,6—6,2, наблюдаются временные изменения магнитных харакгестик осадка, указывающие на протекание в решетке процессов упорядония.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
24.IV.1958

## ЛИТЕРАТУРА

Ю. М. Полукаров, Ж. физ. химии, 32, 1008, 1958.
H. Kersten, Physics, 2, 274, 1932.
Z. Nishiyama, Sci. Rep. Tôhoku Univ., (1), 18, 341, 1929.
R. Brdička, Coll. Czech. Chem. Commun., 3, 396, 1931.
C. R. Estee, G. Glockler, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1344, 1948; A. Swensen, G. Glockler, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1641, 1949; D. Cozzi, S. Vivarelli, Z. Elektrochem., 57, 408, 1953.
З. А. Соловьева, О. А. Абраров, Ж. физ. химии, 30, 1572, 1956.

7. В. В. Бондарь, Ю. М. Полукаров, Докл. АН СССР, 123, 4, 719, 1958
8. К. М. Горбунова, Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР. Сер. физ., 17
242, 1953.
9. U. Hashimoto, Nippon Kinzoku Gakkai-Si, 1, 177, 1937.

---

## STUDIES OF THE STRUCTURE AND MAGNETIC CHARACTERISTICS OF ELECTROLYTIC DEPOSITS OF FERROMAGNETIC METALS AND THEIR ALLOYS WITH RESPECT TO THE CONDITIONS OF THEIR FORMATION

### II. A STUDY OF THE MAGNETIC CHARACTERISTICS AND STRUCTURE OF ELECTROLYTIC DEPOSITS OF COBALT

***Yu. M. Polukarov*** *(Moscow)*

Summary

The magnetic characteristics and the structure of electrolytic deposits of cobalt obtained under varying conditions of electrolysis have been studied. The coercive force of cobalt deposits has been found to increase sharply on passing over from acid (pH 1.3—1.9) to more alkaline (pH 2.6—5.6) solutions, an increase also taking place in the quantity of occluded hydrogen. On the contrary there is a decrease in the internal stress on passing over to the less acid solutions. Electron microscopic data has shown that the crystals of cobalt deposits obtained at pH 1.3—1.9 were considerably smaller than those obtained at pH 2.6—5.6. In the case of deposits obtained at the higher pH values a change in the magnetic characteristics was found to take place with time after discontinuation of the electrolysis.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 1

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ

## VIII. СИСТЕМА АЛЛИЛОВОЕ ГОРЧИЧНОЕ МАСЛО – МЕТИЛАНИЛИН

*С. П. Мискиджьян*

Нами уже сообщались результаты исследования электролитической диссоциации соединений, образующихся в системах, состоящих из аллилового горчичного масла и аминов [1, 2].

В настоящей статье приводятся результаты изучения электролитической диссоциации соединения, образующегося в системе аллиловое горчичное масло — метиланилин.

Эта система уже изучалась по вязкости и плотности [3], по поверхностному натяжению [4] и теплотам смешения [5]. Диаграммы всех этих свойств имеют сингулярный максимум, приходящийся на 50 мол.%, что свидетельствует об образовании в системе термически нераспадающегося соединения — аллилметилфенилтиомочевины.

Н. К. Воскресенская изучила эту систему также по электропроводности [6]. Полученная автором изотерма удельной электропроводности имеет два максимума и один минимум, приходящийся на 50 мол.%. Такая форма диаграмм электропроводности, как известно, характерна для рациональных систем [4]. Растворы системы обладают значительной электропроводностью ($\chi_m^{25} = 0{,}24 \cdot 10^{-3}$).

Как известно, в том случае, когда при смешивании двух непроводящих ток компонентов получаются проводящие растворы, принято считать, что электролитом в этих системах является образующееся в них соединение [7]. Однако трудно себе представить, чтобы в данном случае аллилметилфенилтиомочевина являлась электролитом [2].

Исключается так же и то, что проводимость в растворах системы возникала за счет диссоциации компонентов.

Так же как и в изученных нами прежде системах, нам удалось в растворах данной системы обнаружить ион $SCN^-$.

В виду этого мы предположили, что и здесь при взаимодействии аллилового горчичного масла с метиланилином, наряду с замещенной тиомочевиной, образуется роданистоводородный аллилметиланилин, который представляет собой электролит и обусловливает электропроводность в растворах системы. Как показали наши исследования, это предположение полностью подтвердилось.

### Экспериментальная часть

Аллиловое горчичное масло было получено способом, описанным в работе [1]. Метиланилин был перегнан, и для работы отобрана фракция, кипящая при 192—192,8° (при 740 *мм* рт. ст), $d^{20}$ 0,9834, $n_D^{20}$ 1,5708.

Концентрацию ионов $SCN^-$ в смесях системы определяли колориметрическим методом, описанным в работе [2].

Результаты этих измерений приведены в табл. 1 (во втором столбце), а на рис. 1 (кривая *1*) дана графическая зависимость концентрации $SCN^-$ (в весовых процентах соединения, анионом которого является $SCN^-$) от состава смесей. На том же рисунке приведена кривая исправленной

электропроводности $\chi\eta \cdot 10^6$ системы в зависимости от состава по данным Н. К. Воскресенской [6]. Из сравнения этих двух кривых можно заключить, что электропроводность в системе, действительно, обусловлена соединением, анионом которого является $SCN^-$.

При изучении аналогичных систем [2] нами было обнаружено, что нагревание смесей приводит к значительному возрастанию концентрации $SCN^-$. В связи с этим мы подвергли растворы изучаемой нами системы нагреванию в течение 12,5 и 55 час. при 100 ± 5°. В третьем и четвертом столбце табл. 1 приведены результаты измерения концентрации $SCN^-$ (образующегося соединения) в тех же смесях после нагрева.

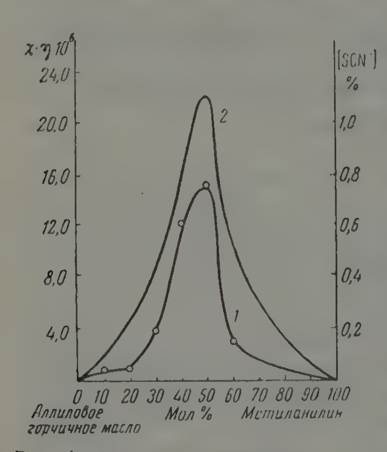



Рис. 1. *1*—состав—концентрация родан-иона; *2*— состав — исправленная электропроводность по данным [6]

Из табл. 1 следует, что при нагревании смесей концентрация соединения, анионом которого является $SCN^-$, сильно возрастает со временем нагревания. В отдельных случаях концентрация $SCN^-$ возрастает более чем в 300—400 раз (в растворах 10 и 20 мол.% метиланилина).

Представляло интерес выяснить, как изменились проводимость, вязкость и плотность растворов системы после их длительного нагревания. В столбцах 5, 6, 7 табл. 1 приведены измеренные нами величины удельной электропроводности, плотности и вязкости растворов системы после нагревания их в течение 12,5 часа.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что удельная электропроводность растворов системы почти не возросла после нагревания их, хотя концентрация ионов $SCN^-$, как показывают данные табл. 1 (столбец 3), после нагревания возросла во много раз. Это объясняется тем, что вязкость системы, как и следовало ожидать, сильно возросла после нагревания.

Таблица 1

| Состав метиланилина, мол.% | Содержание роданистоводородного аллилметиланилина, вес.% (по концентрации $SCN^-$) | | | $\chi_{20} \cdot 10^3$ | $d_4^{20}$ | $\eta_{20}$, *пуазы* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | до нагрева | после нагрева в течение 12,5 часа | после нагрева в течение 55 час. | | | |
| 10 | 0,04 | 12,8 | 16,5 | 1,38 | 1,125 | — |
| 20 | 0,04 | 10,0 | 16,9 | 8,16 | 1,126 | 0,620 |
| 30 | 0,19 | 14,4 | 14,9 | 5,81 | 1,126 | 2,69 |
| 40 | 0,60 | 16,8 | 19,2 | 8,27 | 1,110 | 1,22 |
| 50 | 0,75 | 25,3 | 33,4 | 13,2 | 1,100 | 0,814 |
| 60 | 0,15 | 10,2 | 30,3 | 10,9 | 1,082 | 0,342 |
| 70 | — | 7,9 | 22,4 | 22,0 | 1,052 | 0,109 |
| 80 | — | 1,4 | 17,2 | 6,41 | 1,030 | 0,053 |
| 90 | — | — | 7,6 | 2,92 | 1,002 | 0,027 |

Все это и ряд опытных данных, которые будут изложены ниже, дают нам основание считать, что при взаимодействии аллилового горчичного масла с метиланилином, наряду с замещенной тиомочевиной, образуется роданистоводородный аллилметиланилин, который является электроли-

і и обусловливает электропроводность растворов системы. Эта побоч-я реакция протекает по схеме:

$$C_6H_5\underset{\substack{|\\ CH_3}}{NH} + C_3H_5NCS \rightleftarrows \left[\left\langle\bigcirc\right\rangle - \underset{\substack{|\\ CH_3}}{\overset{+}{N}H} - CH_2 - CH = CH\right]\left[SCN^-\right] \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \left[\left\langle\bigcirc\right\rangle - \underset{\substack{|\\ CH_3}}{NH} - CH_2 - CH = CH_2\right]^+ + SCN^-. \qquad (1)$$

При нагревании смесей содержание роданистоводородного аллилме-танилина в отдельных смесях достигает 33%, что свидетельствует о зна-тельной глубине этой реакции.

Аналогично тому, как это делалось в наших прежних работах [2] мето-м экстракции горячей водой с последующей отгонкой воды в вакууме = 10—20 *мм*), нам удалось выделить бурого цвета очень вязкую жид-сть, которая по данным анализа содержала 74% роданистоводородного лилметиланилина. Эта смесь была подвергнута электролизу в специаль-м приборе, описанном в одной из наших работ [2].

При этом наблюдались следующие явления у электродов.

У катода. Выделялся газ (водород) в количестве, примерно экви-лентном количеству пропущенного электричества. Католит по мере про-ждения тока желтел, что указывало на перенос вещества. Он имеет ще-чную реакцию (с фенолфталеином дает интенсивно розовую окраску).

У анода. На электроде выделялся кислород (примерно в три раза ньше, чем по расчету). Анолит остается бесцветным, дает интенсивную акцию на родан-ион и на $SO_4^{2-}$, имеет сильно кислую реакцию (pH = 2). осле нейтрализации его едким кали и выпаривания воды нам удалось лучить кристаллы роданистого калия и сернокислого калия.

Результаты электролиза, как нам кажется, подтверждают, что выделен-е нами вещество, действительно, представляет собой роданистоводород-ій аллилметиланилин и диссоциирует в воде по схеме (1) с образованием дан-иона. В связи с этим представляло интерес изучить степень и кон-анту электролитической диссоциации этого соединения в различных створителях.

Нами методом электропроводности измерена константа диссоциации о в воде и в абсолютном этиловом спирте. Последний был получен по тоду Древского [8] и имел $d_4^{20}$ 0,7926. Электропроводность измерялась ычным способом в сосуде закрытого типа с гладкими неплатинированны-і электродами. В табл. 2 приведены результаты измерения удельной и вивалентной электропроводности роданистоводородного аллилметил-илина в указанных выше растворителях при температуре 20 ± 0,1°.

Таблица 2

| моль/л | В воде | | | | | c, моль/л | В спирте | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\chi \cdot 10^5$ | $\lambda_c$ | $\alpha$ | $K_1 \cdot 10^4$ | $K_2 \cdot 10^4$ | | $\chi \cdot 10^5$ | $\lambda_c$ | $\alpha$ | $K_1 \cdot 10^4$ | $K_2 \cdot 10^4$ |
| 01108 | 73,72 | 67,2 | 0,35 | 20,8 | 13,2 | 0,0448 | 79,0 | 17,6 | 0,22 | 26,4 | 6,92 |
| 00740 | 51,09 | 69,6 | 0,36 | 15,0 | 13,3 | 0,0224 | 45,7 | 20,4 | 0,25 | 18,5 | 6,68 |
| 00370 | 26,32 | 71,0 | 0,37 | 8,04 | 7,37 | 0,01121 | 31,1 | 27,7 | 0,34 | 19,3 | 8,35 |
| 00185 | 13,52 | 73,4 | 0,39 | 4,61 | 4,33 | 0,0056 | 18,6 | 33,2 | 0,41 | 15,4 | 8,07 |
| 000925 | 7,35 | 79,0 | 0,41 | 2,64 | 2,52 | 0,00280 | 11,3 | 40,4 | 0,49 | 13,4 | 8,05 |
| 0004625 | 3,70 | 80,0 | 0,42 | 1,41 | 1,36 | 0,00140 | 6,13 | 43,7 | 0,53 | 8,52 | 5,87 |
| 0002313 | 1,95 | 84,5 | 0,45 | 0,85 | 0,85 | 0,000700 | 3,51 | 50,1 | 0,61 | 6,72 | 5,10 |
| 0001156 | 1,01 | 89,5 | 0,47 | 0,48 | 0,47 | 0,000350 | 1,95 | 55,3 | 0,67 | 4,88 | 4,00 |
| 0000578 | 0,71 | 123,0 | 0,65 | 0,69 | 0,69 | 0,000175 | 1,06 | 60,3 | 0,74 | 3,57 | 3,06 |

Методом экстраполяции кривой зависимости $\lambda_c - \sqrt{c}$ были найден $\lambda_\infty$ в воде и в спирте, которые соответственно равны: 190 и 82. В той ж таблице приведены значения степени и констант электролитической ди социации, вычисленные нами обычным способом по уравнению Ос вальда.

Как видно из приведенных данных, константа диссоциации, вычислен ная таким образом, не является постоянной (уменьшается с уменьшение концентрации электролита). Дл получения более постоянны значений константы, мы вычис лили ее также по уравнени [9]:

$$\lg K_2 = \lg K_1 - 2A\sqrt{\alpha c},$$

где $K_2$ — термодинамическа (истинная) константа диссоци ации; $K_1$ —классическая кон станта (функция) диссоциаци $A$ — константа Дебая — Гюкке ля. Для воды, как известно, он равна 0,51, а для спирта нам вычислена из уравнения

$$\frac{1{,}823\cdot 10^6}{(DT)^{\frac{3}{2}}} = A$$ и была равна 2,96

$\alpha$, $c$ — степень диссоциации концентрации электролита.

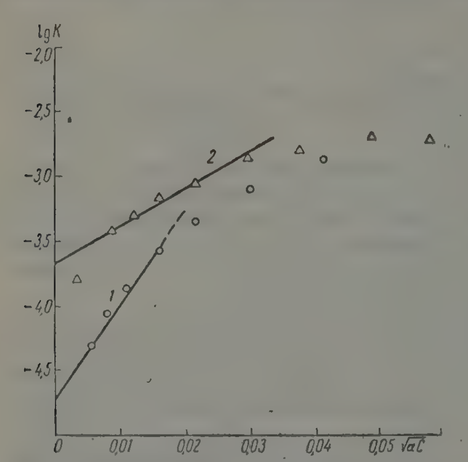



Рис. 2. Зависимость $\lg K - \sqrt{\alpha c}$ для водных и спиртовых растворов: *1*— в воде; *2*—в спирте

Полученные значения при ведены в 6 и 12 столбца табл. 2. Из них видно, чт и эти величины не постоянны. Поэтому мы вычислили истинно значение константы диссоциации методом экстраполяции кривой зависи мости $\lg K - \sqrt{\alpha c}$ [9], которая приведена на рис. 2. Таким образом най денные значения констант диссоциации в воде и в спирте соответственн равны $0{,}21 \cdot 10^{-4}$ и $2{,}82 \cdot 10^{-4}$, т. е. константа диссоциации роданистово дородного аллилметиланилина в абсолютном спирте примерно в 10 ра больше, чем в воде, у которой диэлектрическая постоянная в 3 раза боль ше, чем у спирта. Это не согласуется с правилом Нернста — Томсона.

## Выводы

1. Показано, что при взаимодействии аллилового горчичного масла с метиланилином наряду с аллилметилфенилтиомочевиной образуется также и роданистоводородный аллилметиланилин, который является электролитом и обусловливает значительную электропроводность раство ров системы. Дан механизм его электролитической диссоциации.

2. Установлена прямая зависимость между концентрацией родан иона и величиной электропроводности системы.

3. Показано, что концентрация роданистоводородного аллилметил анилина в смесях системы сильно возрастает при длительном их нагрева нии.

4. Проведен электролиз указанного соединения в специальном при боре и показано, что при этом у катода образуется

$$\left[ C_6H_5\overset{+}{N}H(CH_3) - CH_2 - CH = CH_2 \right] OH^-,$$ а у анода HSCN.

5. Измерены константы электролитической диссоциации роданистоводородного аллилметиланилина в воде, в абсолютном спирте, которые советственно равны $K = 0{,}21 \cdot 10^{-4}$ и $K = 2{,}82 \cdot 10^{-4}$.

Львовский медицинский институт

Поступила 26.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

С. П. Мискиджьян и Ф. Н. Козленко, Сообщ. Всес. хим. о-ва им. Менделеева, вып. 1, 37, 1953.
С. П. Мискиджьян, Ж. общ. химии, 26, 1046, 1956; 27, 1755, 1957; 28, 276, 1958.
Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Собр. избр. работ, т. 1, 1938, стр. 215.
Н. А. Трифонов и Е. Н. Кобелева, Изв. Пермск. биол. н.-и. ин-та, 7, 377, 1931.
Н. С. Курнаков и Н. К. Воскресенская, Изв. АН СССР. Отд. мат. и ест. наук, № 3, 440, 1936.
Н. К. Воскресенская, Уч. зап. Саратовск. ун-та, 6, 227, 1927.
Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, 1940, стр. 342—421.
K. Drewski, Roczn. chem., 14, 865, 1934.
С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951, стр. 219—221.

---

## ELECTROLYTIC DISSOCIATION IN NON-AQUEOUS SYSTEMS

### VIII. THE SYSTEM ALLYLIC MUSTARD OIL—METHYLANILINE

*S. P. Miskidzhyan (L'vov)*

Summary

It has been shown that on interaction of allylic mustard oil with methylaniline alongde allylmethylphenyl thiurea allylmethylaniline rhodanate is also formed. The latter an electrolyte and is largely responsible for the electroconductivity of solutions of the stem. A mechanism is presented of its electrolytic dissociation.

A direct relation has been established between the rhodanate ion concentration and e value of the electroconductivity of the system.

It has been shown that the concentration of allylmethylaniline rhodanate in the stem increases considerably on prolonged heating.

The electrolysis of this compound has been carried out in a special apparatus and it as been shown that during this process ($C_6H_5$ + NH(CH$_3$) $-CH_2CH{=}CH_2$)$OH^-$ is formed at the athode and HSCN at the anode.

The electrolytic dissociation constants of allylmethylaniline rhodanate in water nd in absolute alcohol have been measured and found to be equal respectively to $K = 0.21 \times 10^{-4}$ and $K = 2.82 \times 10^{-4}$.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

## I. КАТАЛИЗАТОРЫ 1 ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*С. И. Папко*

Окисление аммиака в растворах, представляя несомненный интер с теоретической и практической точек зрения, освещено в литературе очен скупо.

Известны работы [1—5] по окислению аммиака в водных раствора кислородом в присутствии Cu, Ag, $MnO_2$, $SnO_2$ и др. В результате окисл ния были обнаружены нитрит и нитрат аммония. В обстоятельной рабо Мюллера с сотрудниками [6] было изучено каталитическое действие мед и ее окислов на окисление аммиака в водных растворах. Из испытанн соединений наибольшее каталитическое действие оказывала закись меди Изучалось также влияние pH среды на скорость реакции окисления. Ув личение pH до известного предела благоприятно сказывалось на скорост реакции.

Насколько нам известно, окисление аммиака в неводных раствора не проводилось. Между тем применение неводных растворителей име ряд преимуществ по сравнению с водой. Важнейшим среди них являетс то, что продукты окисления аммиака, очень хорошо растворимые в вод практически нерастворимы в неводных растворителях. Замена воды, о разующей с аммиаком гидрат окиси аммония на инертные растворител не дающие соединений с аммиаком, также должно благоприятно сказатьс на ходе реакции окисления. При окислении аммиака в растворах можн очень легко достигнуть эффекта равносильного повышению давления пр окислении аммиака в газовой фазе.

Из возможных растворителей, подходящих по своим свойствам, мы оста новились на четыреххлористом углероде. В нем довольно хорошо раств ряется аммиак (по нашим наблюдениям при 18—20° и атмосферном да лении до 0,25 моль/л) и не растворяются продукты окисления аммиака Кроме того, $CCl_4$ является недефицитным дешевым продуктом и кипи при ~77°. Таким образом, окисление аммиака, растворенного в нем, можн будет вести при обычном давлении и температурах порядка 25—35°. По бор катализаторов, работающих при этих температурах, имеет несомне ный интерес, так как вопросы низкотемпературного катализа мало ра работаны.

Из возможных окислителей мы остановились на кислороде. Хотя о и не окисляет аммиак непосредственно, но проведенные расчеты стандарт ных свободных энергий $\Delta F^{\circ}_{298}$ [7] для различных вариантов окисления ам миака кислородом показывают, что равновесие реакции окисления аммиа ка должно быть смещено в сторону конечных продуктов не только в стан дартных, но и в условиях значительно от них отличающихся. Иными словами реакция нуждается в катализаторе. Немаловажным являетс также то, что кислород дешев и доступен.

## Экспериментальная часть

Схема установки, на которой производилось испытание каталитической активности различных веществ, изображена на рис. 1.

В реакционный сосуд 1 («гусек») вводилось порошкообразное вещество, испытывавшееся в качестве катализатора. После этого туда же наливался раствор аммиака в $CCl_4$. «Гусек» помещался в водяной термостат *4*, соединялся с бюреткой *6* и система заполнялась кислородом. Температура в термостате *4* поддерживалась с точностью ± 0,05°. Бюретка *6* с уравнительным сосудом *7* заполнялась водой, но для изоляции воды от аммиака (который, испаряясь из $CCl_4$, мог попасть в бюретку *6* и, растворяясь в воде, исказить результаты опытов) на поверхность воды в бюретке *6* был налит слой очищенного керосина высотой в 20 мм. «Гусек» с помощью электромотора *3* и «трясучки» *2* совершал колебательные движения (~300 колеб/мин.). Активность вещества, испытывавшегося в качестве катализатора, определялась по числу мл кислорода, поглощенного из бюретки в единицу времени.

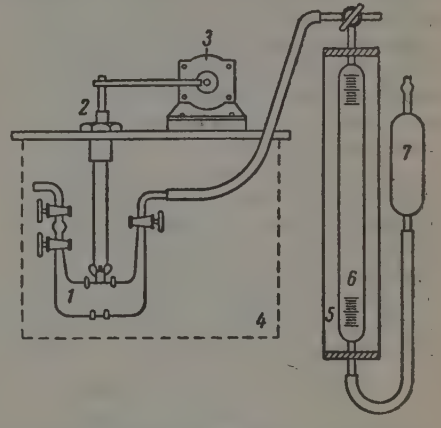



Рис. 1. Схема установки: *1* — реакционный сосуд («гусек»); *2* — «трясучка»; *3* — электромотор; *4* — термостат водяной; *5*— рубашка; *6*— бюретка; *7*— уравнительный сосуд

Температура в лаборатории за время опыта (8—9 часов) не оставалась постоянной. Это отражалось на объеме газов, находившихся в бюретке *6*. В связи с этим был поставлен опыт, на основании которого были внесены поправки в данные, полученные во всех опытах. Точно также не удавалось сохранить постоянной исходную концентрацию аммиака в $CCl_4$. Поэтому данные всех опытов были пересчитаны на стандартную концентрацию, равную 0,1500 моль/л.

Были поставлены также «глухие» опыты, в результате которых выяснилось, что кислород не реагирует с $CCl_4$ в присутствии катализаторов (в отсутствие аммиака).

После того как опыт заканчивался, содержимое «гуська» выливалось на фильтр и «гусек» и фильтр высушивались на воздухе. Продукты окисления смывались со стенок реакционного сосуда бидистиллятом. Этим же раствором промывался катализатор, находившийся на фильтре. Таким образом вода никогда не соприкасалась с четыреххлористым углеродом.

Фильтрат с продуктами окисления упаривался на водяной бане и полученные кристаллы подвергались качественному анализу на ионы $NH_4^+$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $NO_2^-$, $CN^-$, $CO_3^{2-}$, а также ион металла, соединение которого испытывалось в качестве катализатора [8]. Полученные кристаллы фотографировались при увеличении ~80.

Катализаторы 1 группы периодической системы (побочной подгруппы). Исследование активности веществ, являющихся металлами 1 группы периодической системы (побочной подгруппы) или их соединениями мы начали с металлической меди, приготовленной разными способами [9, 10, 11]. Медь как катализатор применялась и ранее [1—5], но только в водных растворах. Данные об активности испытанных образцов порошкообразной меди изображены на рис. 2. Ход кривых на рис. 2 позволяет сделать вывод о том, что активность испытанных образцов практически не зависит от способа их приготовления.

Были сделаны также попытки промотирования меди никелем [12], а также нанесения ее на поверхность инертного носителя (MgO). Данные об активности полученных катализаторов также изображены на рис. 2 и, как видно из рисунка, активность меди, промотированной никелем, несколько снизилась по сравнению с чистой медью. Активность меди, нанесенной на окись магния, несколько возросла, что позволяет сделать важный вывод о том, что медь как катализатор действует не всей поверхностью, а лишь какой-то частью, поскольку количество меди уменьшилось в этом опыте примерно в 100 раз.

Далее были испытаны в качестве катализаторов различные соединения меди. Было приготовлено несколько образцов закиси меди [13—15]. Это вещество применялось в качестве катализатора при окислении аммиака в водных растворах Мюллером с сотрудниками [6] и показало высокую активность. Данные об активности меднозакисных катализаторов приведены на рис. 3. Кривые на рис. 3 показывают, что некоторые образцы $Cu_2O$ более активнее, чем металлическая медь. Эти же данные говорят, что на активность катализатора существенное влияние оказывает способ приготовления. Еще более существенное влияние оказало промотировани закиси меди металлическим серебром. Закись меди, промотированная серебром, оказалась самым активным катализатором из всех испытанных нами веществ. Таким образом, закись меди проявляет активность не только в водных, но и в тетрахлорметановых растворах.

Валентность меди, входящей в состав того или иного катализатора, оказалась тесно связанной с его активностью. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 4 и 5. На рис. 4 приведены данные об активности окиси меди, полученной разными способами [16—18]. Эти данные

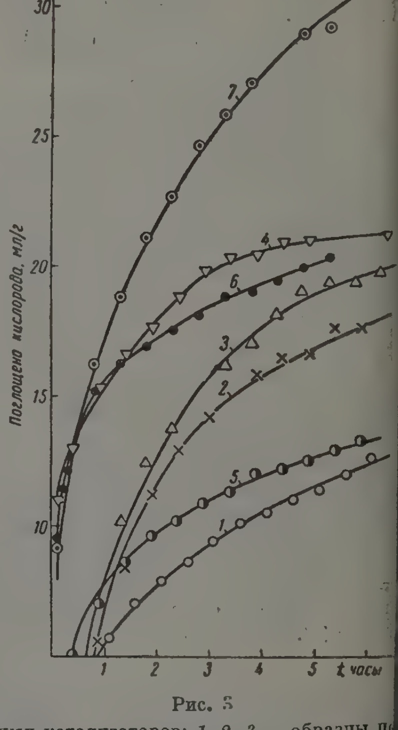



Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Активность различных образцов медных катализаторов: *1*, *2*, *3* — образцы порошкообразной меди [9, 10, 11]; *4* — медь, промотированная никелем [12]; *5* — медь, нанесенная на окись магния.

Рис. 3. Активность различных образцов закиси меди: *1* — готовый препарат (Кальбаум); *2*, *3* — образцы получены прокаливанием смеси $CuO + Cu$ [13]; *4*, *5* — образцы получены восстановлением $CuSO_4$ глюкозой [14]; *6* — образец получен восстановлением $CuSO_4$, инвертированным сахаром [15]; *7* — закись меди, промотированная серебром.

показывают, что активность окиси меди в 5—8 раз меньше активности меди или закиси меди. Связь, существующая между валентностью меди и активностью катализатора, подтверждается также данными об активности сульфидов одновалентной и двухвалентной меди, приведенными на рис. Активности этих сульфидов практически совпадают с активностями соответствующих кислородных соединений (см. рис. 3 и 4).

На рис. 6 приведены данные об активности перекиси меди $CuO_2$ [19 из которых следует, что активность катализатора зависит не только о

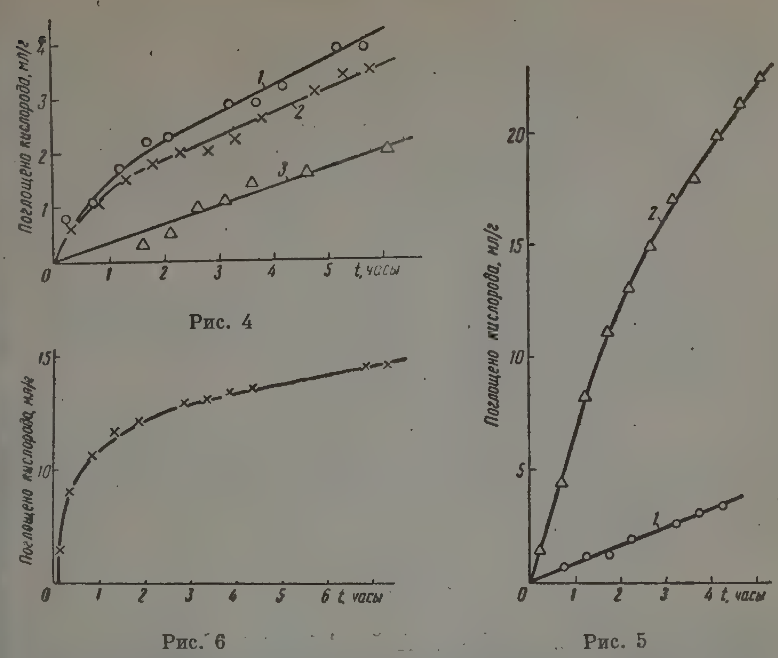



Рис. 4. Активность различных образцов окиси меди: *1* — образец получен осаждением NaOH из горячего раствора $CuSO_4$ [16]; *2* — образец получен прокаливанием $Cu(OH)_2$, осажденной аммиаком [17]; *3* — образец получен прокаливанием меди на воздухе [18]

Рис. 5. Активность сульфидов меди: *1* — сульфид двухвалентной меди (Кальбаум); *2* — сульфид одновалентной меди (Кальбаум)

Рис. 6. Активность перекиси меди $CuO_2$ [19]

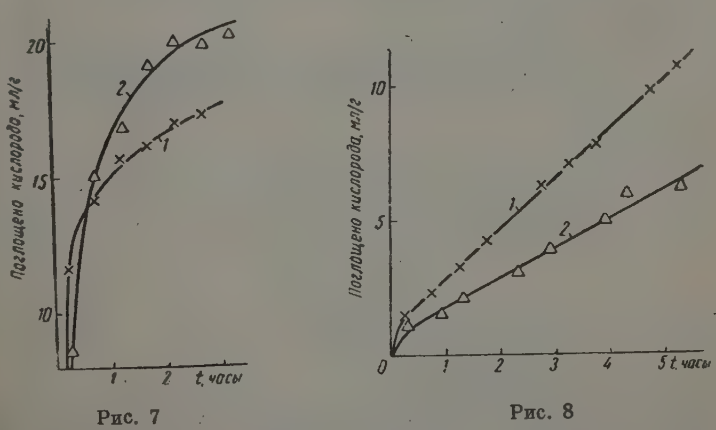



Рис. 7. Устойчивость каталитической активности закиси меди: *1* — первое испытание; *2* — второе испытание

Рис. 8. Активность серебра и его окиси: *1* — металлическое серебро; *2* — окись серебра

валентности меди, но связана также с валентностью кислорода, находящегося в соединении с медью.

После проведения опытов все образцы закиси, окиси, перекиси меди не изменялись по внешнему виду.

Также были испытаны в качестве катализаторов — зелень Шееле ($CuHAsO_3$), $Cu(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и хлористая медь $CuCl$. Из этих веществ наибольшую активность показала зелень Шееле, а поглощение кислорода $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ прекращалось через 10 мин. после начала опыта.

Особый интерес для практического использования катализатора представляет устойчивость его активности во времени. Данные об устойчивости активности медиозакисных катализаторов представлены на рис. 7. После однократного испытания активности $CCl_4$ был вновь насыщен аммиаком, а «гусек» заполнен кислородом и испытание активности было продолжено. Рис. 7 показывает, что активность закиси меди даже несколько возросла. Это объясняется тем, что в последнем случае концентрация аммиака была выше, чем в первом.

Из элементов побочной подгруппы 1 группы были испытаны также серебро [20] и окись серебра [21]. Результаты испытаний изображены на рис. 8 и, как это видно из рисунка, активность этих веществ ниже чем активность меди и закиси меди, но значительно выше чем у окиси меди.

Интересно отметить, что активность серебра и его окиси практически не меняется во времени.

## Выводы

1. Было исследовано около 25 веществ, представляющих соединения элементов побочной подгруппы 1 группы периодической системы, в качестве катализаторов реакции окисления аммиака, растворенного в четыреххлористом углероде, кислородом.

2. Установлено, что соединения одновалентной меди (с кислородом, серой) более активны, чем подобные соединения двухвалентной меди. Металлическая медь занимает промежуточное положение.

3. Способ получения катализатора, как правило, отражается на его активности.

4. Промотирование закиси меди серебром повысило ее активность.

5. Промотирование меди никелем снизило ее активность.

6. Закись меди сохраняет активность при повторном насыщении исходного раствора аммиаком.

7. Нанесение меди на инертный носитель (окись магния) несколько увеличило активность, хотя количество меди уменьшилось примерно в 100 раз. Таким образом, медь оказывает каталитическое действие лишь частью поверхности.

8. В продуктах окисления всегда присутствует $NO_3^-$, отсутствует $NO_2^-$. В большинстве случаев можно обнаружить ионы хлора.

2-ой Московский государственный медицинский ин-т им. Н. И. Пирогова

Поступила 12.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Schonbein C. F., J. pr. Ch., 70, 131, 1857.
2. Tuttle D. K., Lieb. Ann., 101, 283, 1857.
3. Peligot E. C. r., 53, 209, 1861.
4. Berthelot M. Pean de Saint-Gilles L., C. r., 56, 1171, 1863.
5. Löw O. J. pr. Ch., 126, 299, 1878.
6. Muller E., Wiebols H., Eggerglüs H., Uhlig F., Z. f. Elektrochemie, 32, 117, 1926.
7. С. И. Папко, Ж. прикл. химии, т. XXII, 7, 667, 1949.
8. Н. А. Тананаев, Капельный метод, 1954. М, ГХИ.
9 Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые хим. реакт., 341, 1955. М Г. Х. И.
10. И. П. Кисляков, Ж. прикл. химии, т. XII, 11, 1668, 1939.

Rossman J., Trans. Am. Electrochem. Soc., 85, 169, 1944.
Jellinek K., Koop R., Z. phys. Chem., A, 145, 305, 1929.
И. В. Дыбина, Ж. хим. пром., т. 15, 11, 57, 1938.
П. Сингаловский, Соли редких и цветных металлов, 26, 1932, ГХИ.
Д. П. Финкельштейн, Авт. свид. № 47685, 31.07.1936.
Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чист. хим. реакт., 349, 1955, М Г Х. И.
Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чист. хим. реакт., 350, 1955, М Г.Х. И.
А. Д. Казанцев, Ж. прикл. химии. XI, 7—8, 1108, 1938.
Л. А. Николаев, Доктор. диссерт., МГУ, 1948.
Ю. В. Карякин, Ангелов И. И. Чист. хим. реакт., 489, 1955, М Г. Х. И.
Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чист. хим. реакт., 496, 1955, М Г. Х. И.

---

## CATALYTIC OXIDATION OF AMMONIA IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

### I. CATALYSTS OF THE FIRST GROUP OF MENDELEEV'S PERIODIC SYSTEM

***S. I. Papko*** *(Moscow)*

Summary

Approximately 25 substances representing compounds of the first subgroup elements he periodic system have been investigated as catalysts of the oxygen oxidation of amnia dissolved in carbon tetrachloride. Univalent copper compounds (with oxygen and phur) have been found to be more active than the bivalent copper analogs. Metallic cop- assumes an intermediate position. As a rule the method of preparing the catalyst afs its activity. Silver had a promoting influence on copper monoxide. Addition of nickel he copper lowered its activity. Copper monoxide preserves its activity on repeated saation of the initial solution with ammonia (see Fig. 7). The application of copper in inert carrier had no effect on the activity of the former, although the quantity of cop- diminished by about a hundred times. Hence only part of the copper surface is catalyally active. $NO_3^-$ is always present and $NO_2^-$ always absent among the oxidation prots. In most cases chlorine ions may be detected.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

# «СТРУКТУРНЫЕ ВКЛАДЫ» В ЗНАЧЕНИЯ ВТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ЖИДКОСТЕЙ

*Д. Папоушек и Я. Кучирек*

Исследование температурной зависимости теплоемкости, коэффициен та изотермической сжимаемости и коэффициента объемного расширени жидкостей применяют часто для изучения фазовых переходов высших по рядков (см., например, [1]); однако мало внимания обращалось на их вза имосвязь со структурой жидкостей в областях, лежащих за фазовыми пе реходами. Методы статистической механики при расчете так называемо конфигурационной части теплоемкости применяли Бернал [2], Роулин сон [3] и Оокава [4] (см. также [5]); Эйкен [6] использовал ее для оцен ки свойств сильно ассоциированных жидкостей (вода, спирты); И. Н. Го нев [7], [8] предложил соотношения для расчета тепловой зависимост теплоемкости при постоянном объеме.

В настоящей работе рассматривается вопрос структурных вкладо в значения теплоемкости, объемного расширения и сжимаемости жидкостей на основе простых термодинамических соотношений, которые выра жают эти вклады в виде вторых производных энтропии по объему, давле нию или температуре. Значения нужных нам производных вычислялис из экспериментальных данных для ряда жидкостей с различным характе ром межмолекулярного взаимодействия, а также и для некоторых двойны жидких смесей, и обсуждалась их взаимосвязь с молекулярной структу рой жидкостей.

## Основные соотношения

Коэффициенты изотермической сжимаемости $\beta_T$ и объемного расши рения $\alpha$ и теплоемкости при постоянном давлении $C_p$ и постоянно объеме $C_v$ являются, как хорошо известно, функцией вторых производ ных термодинамических потенциалов:

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T; \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}; \quad (2)$$

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P; \quad (3)$$

$$C_v = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V, \quad (4)$$

где $V$, $P$ и $T$ — объем, давление и абсолютная температура; свободна энтальпия $G = H - TS$ и свободная энергия $F = U - TS$. По опреде лению

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P; \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

Если выражение для свободной энтальпии продифференцировать два раза по давлению при постоянной температуре, то получим

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_T - T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial P^2}\right)_T .$$

После подстановки из уравнения (1) имеем

$$\beta_T = \frac{T}{V}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial P^2}\right)_T - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_T = \beta_s + \beta_g, \qquad (5)$$

где

$$\beta_s = \frac{T}{V}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial P^2}\right)_T = T\left[\beta_T\alpha + \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_P\right]. \qquad (6)$$

Уже Я. И. Френкель [9] (см. также [10, 11]) заметил, что $\beta_g$ является геометрической частью коэффициента сжимаемости $\beta_T$, которая отвечает уменьшению средних межмолекулярных расстояний в жидкости при ее сжатии, и $\beta_s$ представляет структурную часть коэффициента сжимаемости, отвечающую одновременному повышению молекулярной упорядоченности жидкости при уменьшении ее объема. В случае одноатомных жидкостей это изменение структуры может выражаться лишь в изменении степени ближнего порядка в расположении частиц в сторону более компактной упаковки их при сжатии. В случае жидкостей с более сложными молекулами необходимо считаться тоже с изменением их взаимной ориентации. Так как структурная часть коэффициента сжимаемости $\beta_s$ является функцией второй производной энтропии, то она показывает, как зависит изменение структуры жидкости при повышении давления от величины этого давления.

Для модуля объемной упругости жидкости $K = 1/\beta_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ справедливо соотношение

$$K = V\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T . \qquad (7)$$

Если дважды продифференцировать выражение для свободной энергии по объему при постоянной температуре то получим

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T - T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T ,$$

и после подстановки из (7) получаем [11]

$$K = V\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T - TV\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T = K_g + K_s,$$

где для структурной части модуля объемной упругости $K_s$ выполняется соотношение

$$K_s \equiv -TV\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T = -\frac{T}{\beta_T^2}\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_V . \qquad (8)$$

Аналогичные результаты получим также и для остальных величин. Двухкратным дифференцированием по температуре при постоянном давлении выражения для свободной энтальпии получим (после упрощений)

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_P - T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_P$$

и, используя уравнение (3), получим для теплоемкости $C_p$

$$C_p = T\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_P - T^2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_P = (C_p)_g + (C_p)_s, \qquad (9)$$

где

$$(C_p)_s \equiv -T^2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_P = C_p - T\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_P . \qquad (10)$$

Для теплоемкости $C_v$ получаем аналогично

$$C_v = T\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T^2}\right)_V - T^2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_V = (C_v)_g + (C_v)_s, \qquad (11)$$

где

$$(C_v)_s \equiv -T^2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_V = C_v - T\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V. \qquad (12)$$

Структурные части теплоемкости $(C_p)_s$ и $(C_v)_s$ имеют значение, аналогичное значению «структурной» части коэффициента сжимаемости $\beta_s$ или модуля объемной упругости $K_s$, т. е. отвечают уменьшению молекулярной упорядоченности жидкости при повышении ее температуры.

Если дифференцировать выражение для свободной энтальпии по температуре и давлению, то получим

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial P\, \partial T} - T\,\frac{\partial^2 S}{\partial P\, \partial T} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T.$$

С учетом уравнения (2) для коэффициента объемного расширения $\alpha$ выполняется

$$\alpha = \frac{1}{V}\,\frac{\partial^2 H}{\partial P\, \partial T} - \frac{1}{V}\left[T\,\frac{\partial^2 S}{\partial P\, \partial T} + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right] = \alpha_g + \alpha_s, \qquad (13)$$

где

$$\alpha_s = -\frac{1}{V}\left[T\,\frac{\partial^2 S}{\partial P\, \partial T} + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right] = \alpha + T\left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P + \alpha^2\right]. \qquad (14)$$

## Обсуждение результатов

Коэффициент изотермической сжимаемости и модуль объемной упругости жидкостей. В табл. 1 приведены значения $\beta_g$ и $\beta_s$, вычисленные для ряда жидкостей с сильно отличающимися межмолекулярными силами из соотношений (5) и (6). Для подсчета $(\partial\beta_T / \partial T)_P$ использованы литературные данные температурных коэффициентов скорости распространения ультразвука в жидкостях [12], коэффициенты адиабатической сжимаемости $\beta_{ad}$ приведены к изотермическим согласно соотношения $\beta_T = \beta_{ad} + T\alpha^2 / (\rho C_p)$. Значения $\alpha$, $C_p$ и плотности $\rho$ взяты из литературных данных [13—15] и для перекиси водорода использованы результаты наших измерений [16].

Таблица 1

**Структурные вклады к значениям изотермической сжимаемости жидкостей при 20° С**

| Вещество | $\beta_T$, см²/дин | $\beta_g$, см²/дин | $\beta_s$, см²/дин |
|---|---|---|---|
| Гептан | 130,7 | —240 | 371 |
| Октан | 115,2 | —202 | 317 |
| Четыреххлористый углерод | 103,8 | —167 | 271 |
| Бензол | 93,4 | —148 | 241 |
| Сероуглерод | 90,6 | —129 | 220 |
| Метанол | 121,7 | —132 | 254 |
| Этанол | 109,5 | —147 | 256 |
| Вода | 45,8 | +86,4 | —40,6 |
| Перекись водорода | 26,0 | —2,7 | 28,7 |
| Глицерин | 24,9 | +3,8 | 21,1 |
| Ртуть | 4,0 | +2,6 | 1,4 |

Из полученных результатов видно, что для жидкостей, в значительной степени неориентированных, структурная часть коэффициента сжимаемости больше геометрической части, которая является отрицательной.

ориентированных жидкостей, имеющих высокую молекулярную упо-
доченность (например, глицерин с трехмерной ассоциированной сетью
дородных связей) величина $\beta_s$ уменьшается; для ртути прочная метал-
ческая связь между атомами приводит к особенно плотной упаковке,
величина $\beta_s$ в этом случае даже меньше, чем величина $\beta_g$. К такому
результату приводит повышение молекулярной упорядоченности жид-
сти путем повышения давления и исследование зависимости $\beta_s$ от
вления (рис. 1). Наглядно видно, что значения $\beta_s$ и $\beta_g$ даны относи-
льным положением отдельных жидкостей на обобщенной кривой зави-
мости энтальпии жидкостей от давления *. Неориентированные жидко-

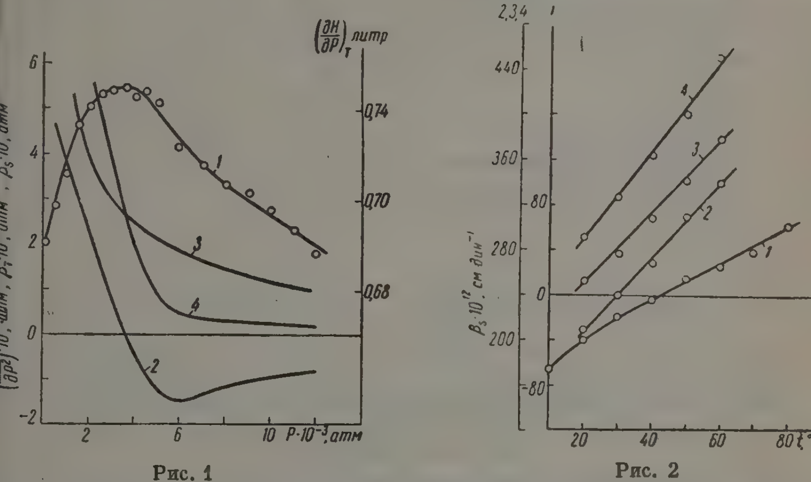



Рис. 1 Рис. 2

с. 1. Зависимость $\beta$ для этилйодида от давления при 40° С: 1 — $(\partial H / \partial P)_T$; 2 — $H / \partial P^2)_T$; 3 — $\beta_T$; 4 — $\beta_s = \frac{T}{V}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial P^2}\right)_T$. Вычислено из опытных данных по Бриджмэну [15]

с. 2. Зависимость $\beta_s$ от температуры при постоянном давлении; 1 — вода; 2 — этилендихлорид; 3 — бензол; 4 — четыреххлористый углерод

и находятся в области минимума этой зависимости и левее его; для
х $\beta_s > \beta_T$, $\beta_g < 0$; ориентированные жидкости лежат справа от мини-
ма и для них $0 < \beta_s < \beta_T$, $\beta_g > 0$.

Если повысить температуру жидкости при постоянном давлении,
еличится молекулярная неупорядоченность жидкости и $\beta_s$ растет (так же
к и $\beta_T$); для большинства жидкостей $\beta_s$ является почти линейной
нкцией температуры (рис. 2) Аномальным является отрицательное
ачение $\beta_s$ для воды в области более низких температур (рис. 2). Эта
омалия проявляется во всей области значений давления (рис. 3),
этому можно заключить, что предположение Эйкена [6] о том, что
да ведет себя при давлении 10 000 *атм* как нормальная жидкость,
-видимому, неверно (ср. [18]). Так как из опытных данных (рис. 3)
и температуре около 40° С и в интервале давлений от 0 до 13 000 *атм*
йдено, что $(\partial^2 S / \partial P^2)_T = 0$ и $(\partial S / \partial P)_T < 0$ и от $P$ не зависит, то при-
дим к интересному результату: при этой температуре с повышающим-
давлением энтропия воды уменьшается линейно до самой точки
зового перехода.

Для вычисления структурной части модуля объемной упругости $K_s$ из
отношения (8) имеется очень мало косвенных экспериментальных дан-

* Ср. [11, 17].

ных, из которых можно было бы определить значения $(\partial\beta_T / \partial T)_V$ (например, измерения Бриджмэна зависимости объема жидкостей от давления при различных температурах [15]). В таком случае значения $K_s$ и $K$ даны относительным положением отдельных жидкостей на обобщенной кривой зависимости внутренней энергии жидкостей от их объема [11,12] (рис. 4).

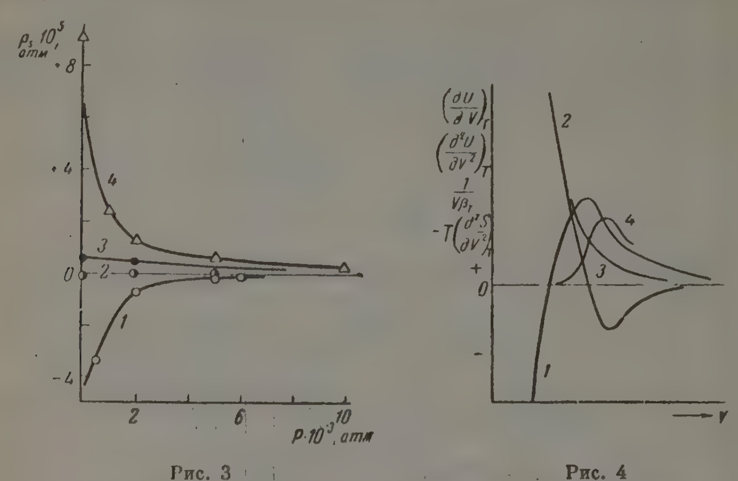



Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\beta_s$ для воды от давления при различной температуре: *1* — 20° С; *2* — 40° С; *3* — 50° С; *4* — 80° С. Вычислено из опытных данных по Бриджмэну [19]

Рис. 4. Обобщенные кривые зависимости: *1* — $(\partial U / \partial V)_T$; *2* — $(\partial^2 U / \partial V)_T$; *3* — $\frac{1}{V\beta_T}$; *4* — $T(\partial^2 S / \partial V^2)_T$ от объема $V$

Теплоемкости. В табл. 2 приведены значения $(C_p)_s$ и $(C_p)_g$, вычисленные из (9) и (10) с использованием литературных экспериментальных данных [20, 13, 14]. Величина $(C_p)_s$ образует составную часть

Таблица 2

**Структурные вклады к значениям теплоемкости $C_p$ при 20° С**

| Вещество | $C_p$, кал/моль·град | $(C_p)_s$, кал/моль·град | $(C_p)_g$, кал/моль·град |
|---|---|---|---|
| Бензол | 32,10 | 20,6 | 11,45 |
| Четыреххлористый углерод | 31,65 | 29,5 | 2,1 |
| Этилендихлорид | 30,84 | 23,6 | 7,2 |
| Ацетон | 30,44 | 19,0 | 11,4 |
| Сероуглерод | 18,84 | 16,6 | 2,2 |
| Хлороформ | 27,19 | 21,7 | 5,5 |
| Метанол | 19,0 | 7,0 | 12,0 |
| Этанол | 26,6 | — 2,9 | +29,6 |
| *н*-Пропанол | 33,6 | 3,7 | 29,9 |
| *изо*-Пропанол | 35,8 | —17,9 | +53,9 |
| Вода | 18,02 | 18,99 | — 0,97 |
| Ртуть | 6,67 | 7,06 | — 0,39 |

суммарной величины $C_p$; в глаза бросаются малые или даже отрицательные значения $(C_p)_s$ для спиртов. Малые значения $(C_p)_s$ можно хорошо объяснить тем, что с повышением температуры распадаются ассоцииро-

нные молекулы спиртов; этот распад усиливается с повышением температуры. На рис. 5 изображен соответствующий этому предположению д кривой зависимости энтропии от температуры. Большую роль может и этом играть влияние температуры на промежуточные равновесные стояния распадающихся ассоциированных молекул, а также и влияние

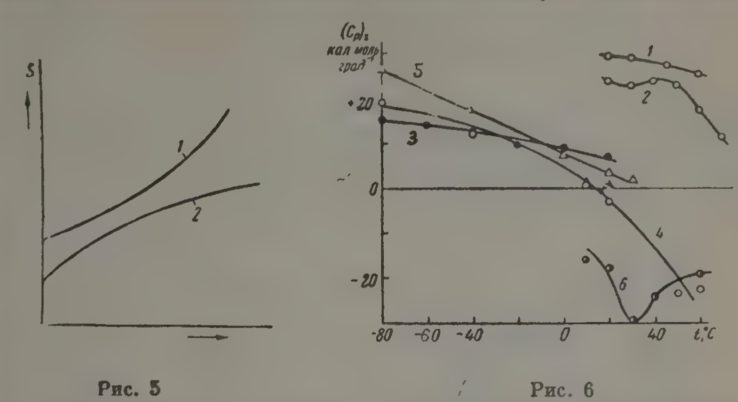



Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Зависимость энтропии от температуры: 1 — $(\partial^2 S/\partial T^2)_P > 0$, т. е. $(C_p)_s < 0$; 2 — $(\partial^2 S/\partial T^2)_P < 0$, т. е. $(C_p)_s > 0$

Рис. 6. Зависимость $(C_p)_s$ от температуры при постоянном давлении. 1 — четыреххлористый углерод; 2 — этилендихлорид; 3 — метиловый спирт; 4 — этиловый спирт; 5 — *н*-пропиловый спирт; 6 — *изо*-пропиловый спирт

эмпературы на заторможенное внутреннее вращение алкильных групп [21]. ги влияния выражаются экстремумами на кривой зависимости $(C_p)_s$ от емпературы (рис. 6); также в случае неассоциированного этилендихлоида экстремальное значение на кривой $(C_p)_s$, вероятнее всего, соответтвует влиянию температуры на заторможенное внутреннее вращение олекул этилендихлорида [22].

Для вычисления и обсуждения значений $(C_v)_s$ из соотношения (12) е имеем, к сожалению, достаточного числа экспериментальных данных.

Коэффициент теплового объемного расширения. Поскольку $\alpha$ является функцией смешанной производной термодинамиеского потенциала, полученное выражение для $\alpha_s$ [уравнение (14)] громоздко, и взаимосвязь со структурой мало наглядна. Значения $\alpha_s$ больше, ем $\alpha$ (при 30° С, например, для бензола $\alpha = 1{,}242 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_s = 2{,}285 \cdot 10^{-3}$, для этилендихлорида $\alpha = 1{,}161 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_s = 2{,}636 \cdot 10^{-3}$, для воды $\alpha = 0{,}303 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_s = 3{,}035 \cdot 10^{-3}$); для воды, конечно, температурная зависимость $\alpha_s$ аномальна.

Смеси жидкостей. Особый интерес представляла бы возможность зучения ориентационных эффектов при смешивании жидкостей, основанная на использовании вышеприведенных соотношений.

Предположим, что для сжимаемости идеального двойного раствора $\beta_{ид}$ выполняется

$$\beta_{ид} = \Phi_1\beta_1^0 + \Phi_2\beta_2^0, \tag{15}$$

где индекс 0 означает свойства чистых компонентов и $\Phi$ их объемные дроби; следовательно,

$$\beta_{ид} = \Phi_1(\beta_1^0)_g + \Phi_2(\beta_2^0)_g + \Phi_1(\beta_1^0)_s + \Phi_2(\beta_2^0)_s = (\beta_{ид})_g + (\beta_{ид})_s. \tag{16}$$

Если обозначим $\beta^E$ как избыточную сжимаемость смеси, тогда получаем

$$\beta^E = \beta^* - \beta_{ид};$$

$$\beta_g^E = \beta_g^* - (\beta_{ид})_g;$$

$$\beta_s^E = \beta_s^* - (\beta_{ид})_s,$$

где $\beta_g^E$ и $\beta_s^E$ — соответствующие части «избыточной» сжимаемости смеси, $\beta_g^*$ и $\beta_s^*$ — значения, вычисленные для данной смеси из соответствующих экспериментальных данных согласно соотношениям (5) и (6).

Зависимость $\beta_s^E$ и $\beta_g^E$ от состава раствора для некоторых смесей дана на рис. 7 — 10, для расчетов использованы экспериментальные дан-

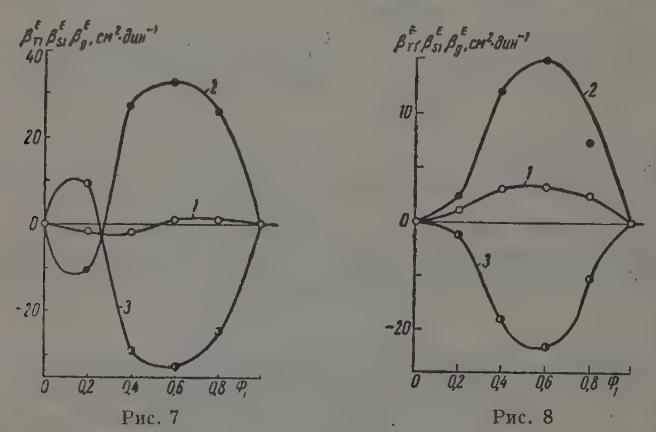



Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Система ацетон — хлороформ при 30° С: 1 — $\beta^E$; 2 — $\beta_s^E$; 3 — $\beta_g^E$; $\Phi_1$ — объемная дробь ацетона

Рис. 8. Система ацетон — сероуглерод при 30° С: 1 — $\beta^E$; 2 — $\beta_s^E$; 3 — $\beta_g^E$; $\Phi_1$ — объемная дробь ацетона

ные Стэвлея, Тупмэна и Харта [22]. Значения $\beta_s^E$ и $\beta_g^E$ для всех систем значительно превышают $\beta^E$ и взаимно компенсируются *. Из сравнения с остальными «избыточными» термодинамическими функциями этих систем [22] вытекает, что $\beta_s^E$ очень тесно связано с избыточным объемом смешения $V^E$. Это проявляется особенно наглядно для системы ацетон — хлороформ — единственной системы, для которой $V^E$ [22], а также и $\beta_s^E$ (рис. 7) меняют знак. Для других систем положительным значениям $V^E$ отвечают положительные значения $\beta_s^E$, увеличивающиеся с повышающейся температурой (рис. 10), как и значения $V^E$ [22]. Следовательно, значения $\beta_s^E$ явно отражают изменения неупорядоченности жидкости при образовании раствора. В пользу введения функции $\beta_s^E$ гово-

* На точность расчета $\beta_s^E$ больше всего влияет точное определение $(\partial\beta_T/\partial T)_p$. Стэвлей, Тупмэн и Харт [22] использовали для измерений метод Тырера, обеспечивающий точность $\pm 0{,}5\%$. Точность расчета $\beta_s^E$ из ими полученных данных больше, чем $\pm 5\%$. Более точные расчеты можно было бы проделать с использованием измерений теплового коэффициента распространения ультразвука в данной жидкости [23].

ит также и тот факт, что разницей между $(\beta_s^E)_P$ и $(\beta_s^E)_V$ (смешивание ри постоянном давлении и постоянном объеме) для большинства растворов можно пренебречь. (Из опытных данных для чистых жидкостей ытекает, что изменению объема, например на 0,2%, соответствует изенение $\beta$ на $1 \cdot 10^{-12}$ абс. ед.) Если в выражениях (15) и (16) приментить молярные дроби вместо объемных, то значения $\beta_s^E$ и $\beta_g^E$, как равило, возрастут (например, для системы ацетон — сероуглерод а $^1/_3$).

Максимальные отклонения от идеального поведения, а также и максимальные значения $\beta_s^E$ и $\beta_g^E$ наблюдены в системе ацетон — хлороформ.

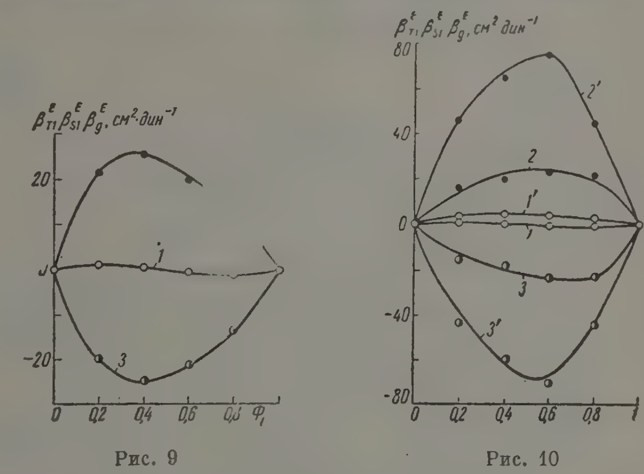



Рис. 9. Система бензол — этилендихлорид при 30° С: $1 - \beta^E$; $2 - \beta_s^E$; $3 - \beta_g^E$; $\Phi_1$ — объемная дробь бензола

Рис. 10. Система бензол — четыреххлористый углерод: $1 - \beta^E$; $2 - \beta_s^E$; $3 - \beta_g^E$ при 30° С; $1'$, $2'$ и $3'$ — те же величины при 60° С, $\Phi$ — объемная дробь бензола

Эти отклонения, видимо, отвечают образованию молекулярных комплексов с водородной связью [22]; с их образованием упорядоченность раствора увеличивается, и значения $\beta_s^E$ поэтому отрицательны. Помимо этих влияний здесь, вероятно, сказываются еще и другие влияния, которые олучают преобладание для больших концентраций ацетона, так что $\beta_s^E$ тановится положительным (рис. 7). Для системы бензол — четыреххлоистый углерод немного удивляют довольно большие по отношению к алым значениям $V^E$ и других термодинамических избыточных функций 22] значения $\beta_s^E$.

Значения избыточных функций для других величин, обсуждаемых настоящей работе, т. е. $(C_p^E)_s$ и $\alpha_s^E$, для исследуемых систем по величине больше, чем $C_p^E$ и $\alpha^E$ [20, 22]. Их отношение к структуре жидкости ораздо более сложно, чем в случае сжимаемости, поэтому они не совсем одходят для получения сведений о свойствах смесей жидкостей. Однако альнейшее изучение функции $\beta_s^E$ могло бы принести положительные сведения о структурных изменениях при смешивании жидкостей, особенно связи с известной проблемой регулярных растворов [24—26]; но пока еобходимый экспериментальный материал отсутствует.

### Выводы

1. В настоящей работе использованы простые термодинамические соотношения, выражающие так называемые «структурные вклады» к значениям сжимаемости, теплового расширения и теплоемкости в виде функций вторых производных энтропии по объему, давлению или температуре.

2. Значения этих производных вычислены из опытных данных для ряда жидкостей с различным характером межмолекулярного взаимодействия, а также и для жидких смесей ацетон — хлороформ, ацетон — сероуглерод, бензол — этилендихлорид и бензол — четыреххлористый углерод, и обсуждалось их отношение к структуре жидкостей. «Структурные» вклады в значения сжимаемости жидкостей легко связать со степенью экспандированности жидкости; в случае жидких смесей их подсчет дает положительные сведения о структурных изменениях, происходящих при смешивании жидкостей.

Университет
г. Брно, Чехословакия

Поступила
16.I.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Успехи химии, 21, 1068, 1952.
2. J. D. Bernal, Disc. Faraday Soc., 32, 27, 1936.
3. J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., 50, 647, 1954.
4. A. Ookawa, J. Phys. Soc. Japan, 2, 108, 1947.
5. I. Prigogine, Bull. Soc. chim. Belg., 50, 153, 1941.
6. A. Eucken, Z. Elektrochem., 52, 255, 1948.
7. И. И. Годнев, М. С. Савогина, Докл. АН СССР, 98, 983, 1954.
8. И. И. Годнев, Р. А. Гудова, Ж. физ. химии, 32, 1586, 1958.
9. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945
10. V. S. Venkatasubramanium, J. Chem. Phys., 26, 965, 1957.
11. D. Papoušek, Collection, 24, 2601, 1959.
12. Л. Бергман, Ультразвук, ИИЛ, Москва, 1957.
13. J. Timmermans, Physico-chemical constants of pure organic compounds Elsevier, Amsterdam, 1950.
14. H. Zeise, Thermodynamik, B. III/1, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1954.
15. International Critical Tables, Vol. III, McGraw Hill Book Co., New York, 1928.
16. D. Papoušek, Collection, 23, 1767, 1958.
17. S. E. Wood, O. Sandus, S. Weissman, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1777 1957.
18. A. H. Smith, A. W. Lawson, J. Chem. Phys., 22, 351, 1954.
19. P. W. Bridgman, J. Chem. Phys., 3, 597, 1935.
20. L. A. K. Staveley, K. R. Hart, W. J. Tupman, Disc. Faraday Soc. No 15,130, 1953.
21. L. A. K. Staveley, W. J. Tupman, J. Chem. Soc., 3597, 1950.
22. L. A. K. Staveley, W. J. Tupman, K. R. Hart, Trans. Faraday Soc 51, 323, 1955.
23. Б. Б. Кудрявцев, Применения ультраакустических методов в практик физико-химических исследований, ГИТТЛ, Москва, 1951.
24. J. H. Hildebrand, Disc. Faraday Soc., No 15, 9, 1953.
25. J. H. Hildebrand, Z. phys. Chem. (Neue Folge), 16, 245, 1958.
26. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, ГИТТЛ Москва, 1956.

## STRUCTURAL CONTRIBUTIONS TO THE VALUES OF THE SECOND DERIVATIVES OF THE THERMODYNAMIC POTENTIALS OF LIQUIDS

*D. Papoušek* and *J. Kučírek* *(Brno, Czechoslovakia)*

### Summary

In this paper simple thermodynamic relations expressing the so-called «structural» contributions to the values of the second derivatives of the thermodynamic potentials of liquids (coefficient of compressibility, coefficient of thermal expansion and heat capacity) have been employed as functions of the second derivatives of entropy. The values of their contributions have been calculated, from experimental data, for a number of liquids of different kinds of intermolecular forces and for some binary mixtures of liquids. It has been shown that these values comprise a substantial part of the total value for the corresponding property. «Structural» contributions to the values of the compressibility of liquids can be simply correlated with the degree of expansion of the liquid; the calculation in the case of mixtures of liquids yielding useful data on the structural changes taking place during the mixing process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 1

# О ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ЧЕРНОГО ПОРОХА

*О. И. Лейпунский*

В настоящей статье рассматривается вопрос о зависимости скорости рения черного пороха от давления.

Для случая горения бездымного пороха Я. Б. Зельдовичем была дана зическая теория [1], в которой основная закономерность горения поха — зависимость скорости горения от давления была объяснена зависимостью от давления массовой скорости распространения пламени в проктах газификации пороха.

В этой теории применяется идея, высказанная А. Ф. Беляевым [2], горении летучих жидких взрывчатых веществ в паровой фазе. В случае дымного пороха вместо испарения рассматривается газификация. Черй порох отличается от бездымного в двух отношениях: во-первых, он яется гетерогенной системой, а не гомогенной: горючее (уголь) и окисгель (селитра) являются соседями в виде макроскопических частиц; вторых, горючее — уголь имеет низкую упругость пара, и поэтому акция горения не может происходить в газовой фазе. Она неизбежно лжна происходить в конденсированной фазе на поверхности частичек ля.

Эти два отличия, в особенности последнее, не позволяют механически именять теории горения бездымного пороха к случаю горения черного роха. Объяснения увеличения скорости горения с увеличением давлея требуют добавочного рассмотрения, хотя, как будет ниже показано, ртина в основном аналогична той, которая была разобрана Я. Б. Зельдочем в случае бездымного пороха.

Механизм реакции заключается в том, что кислород, выделяющийся разлагающейся селитры, диффузией в газовой фазе поступает к угольй частице, реагирует на ее поверхности, а продукты реакции также дифзией в газе удаляются от угольной частицы. (Возможно, что сера играет ецифическую роль в переносе кислорода. Мы этого не рассматриваем, к как возможен черный порох без серы.)

Для дальнейшего существенна зависимость скорости элементарного та реакции — сгорания угольной частицы — от давления. Как извест, в кинетической области, т. е. где реакция идет настолько медленно, о диффузия не ограничивает скорости процесса, скорость горения угля опорциональна давлению кислорода.

В диффузионной области, когда реакция углерода с кислородом идет столько быстро, что скорость диффузии лимитирует скорость сгорания, емя сгорания угольной частицы будет зависеть от условий диффузии.

Обозначим: $q_0$ — количество кислорода, нужное для сгорания частич рассматриваемых размеров, $D$ — коэффициент диффузии ($\sim 1/p$); $c_0$ — нцентрация кислорода на бесконечности ($\sim p$); $r_{эфф}$ — эффективный путь ффузии (градиент концентрации $= c_0/r_{эфф}$); $\tau$ — время сгорания чацы; $S$ — поверхность частицы. Тогда

$$q_0 \approx D \frac{C_0}{r_{эфф}} \tau S; \quad \tau \approx q_0 \frac{r_{эфф}}{DSC_0} \qquad (1)$$

Знаменатель в выражении (1) не зависит от давления, $q_0$ также не за сит от давления. Зависимость времени сгорания частицы от давле определится зависимостью от давления эффективного пути диффузии.

В случае сгорания угольного шарика в атмосфере кислорода эффект ный путь диффузии равен радиусу шарика, т. е. не зависит от давлен Поэтому время сгорания угольного шарика не зависит от давления кис рода (Нуссельт), то же самое может иметь место, если источник кисло да (частицы селитры) и угольная частица находятся в твердой фазе неизменном расстоянии друг от друга. В случае сгорания плоской п стины путь диффузии равен толщине слоя кислорода, нужного для сго ния рассматриваемой пластины. Толщина этого слоя $\sim 1/p$, поэтому, гласно (1), время сгорания будет обратно пропорционально давлен кислорода.

Таким образом время сгорания частицы угля может с ростом давле уменьшаться или оставаться неизменным в зависимости от внешних ус вий.

Селитра разлагается и выделяет газы при низкой температуре ($\sim 400°$ когда горение угля еще не происходит. Сера около этой температуры т же поставляет газовые продукты — пары серы (сера кипит при 444° и окислы серы. (Впрочем сера, не является принципиально необходим компонентом гетерогенной смеси окислителя и угля, так как больш часть энергии сгорания пороха поставляется от реакции угля с кисло дом.)

Поэтому следует полагать, что газы, выделяющиеся при нагреве п верхности пороха, уносят несгоревшие частички угля, которые сгора в газоугольном факеле над поверхностью пороха. Тем самым осущес ляется случай сгорания угольного шарика в атмосфере кислорода, в ко ром время сгорания не зависит от давления.

На диспергирование пороха при горении впервые обратил вниман П. Ф. Похил, показавший, что горение бездымного гомогенного поро связано с частичным диспергированием пороховой массы. В случае че ного пороха доля диспергирования, механизм реакции в газоугольн смеси и вклад гетерогенных реакций, разумеется, совершенно отличны случая бездымного пороха. Однако П. Ф. Похил и Ромодано показали, что и в этом случае внешняя картина аналогична.

Для суждения о возможности сгорания угля вне поверхности поро следует сравнить скорость горения пороха со скоростью распространен пламени в газоугольном факеле, чтобы оценить, может ли в факеле бы потреблено то количество угля, которое потоком газа уносится от п верхности пороха. Данных о сгорании газоугольных смесей, совпадающ по составу с порохом, нет.

Однако в литературе имеются данные о скорости распространения пл мени в газоугольных смесях при атмосферном давлении, относящих к смеси графит - кислород [3] и каменный уголь-воздух [4].

Смесь графит - кислород состояла из графитовой пыли (диаметр п линок $\leqslant 5\ \mu$) и кислорода в количестве 1 *л* на 0,2 *г* графита (по стехиоме рии на 1 *л* кислорода требуется 0,5 *г* графита, т. е. смесь была разбавле кислородом). Скорость распространения пламени составляла 12—18 *см/се* т. е. в смеси сгорало 2,4—3,6 *мг/сек·см*$^2$ графита. В порохе на 1 *см* длин приходится около 250 *мг* угля на 1 *см*$^2$. Таким образом, наблюденная ск рость распространения пламени в кислородно-графитовой смеси соотве ствовала бы скорости распространения горения в порохе, равн 0,1 *мм/сек*. Эту величину следует рассматривать, скорее, как нижн предел скорости горения, так как смесь графит-кислород была ра бавлена окислителем, и можно ожидать, что стехиометрическая сме горела бы быстрее.

Смесь уголь-воздух состояла из угольной пыли 100 меш (т. е. ди метр частиц $\leqslant 250\ \mu$ и воздуха в количестве 1 *л* на 0,1—0,33 *г* угля. В уг

лии летучие компоненты (до 40% по весу). В этом отношении газоугольная смесь ближе к черному пороху, чем газографитовая, так как в черном порохе также есть летучий компонент — сера).

Скорость распространения пламени варьировалась от 10 до 50 *см/сек*. Скорость потребления угля в пламени составляла 3,3—11 *мг/сек·см²*, что соответствует скорости горения пороха 0,15—0,5 *мм/сек*.

Скорость горения черного пороха сильно зависит от состава и плотности пороха. Мало прессованный порох в бикфордовом шнуре горит со скоростью около 10 *мм/сек*, ружейный порох — 8 *мм/сек*, трубочный порох — 3 *мм/сек* [5]. Для плотного пороха, горящего параллельными слоями, можно принять за характерную величину скорости горения при атмосферном давлении от одного до нескольких миллиметров в 1 сек. Эта величина в несколько раз превосходит наибольшую величину 0,5 *мм/сек*, полученную из данных работы [4]. Расхождение измеренных скоростей горения черного пороха и оцененных по скорости распространения пламени в газоугольных факелах лежит в пределах порядка величины и свидетельствует, как нам кажется, скорее, о принципиальной близости обоих процессов. Хотя, конечно, для полного решения вопроса о согласованности скоростей необходимо измерять скорость распространения пламени в газоугольной смеси, точно эквивалентной по составу и дисперсности черному пороху. В дальнейшем мы будем полагать, что черный порох сначала образует газоугольную смесь, которая сгорает над поверхностью пороха.

В такой схеме основное выделение тепла происходит в газовой фазе над поверхностью пороха, а тепло, необходимое для разложения селитры, поступает в конденсированную фазу из области реакции в газоугольной фазе, т. е. имеет место картина, аналогичная картине горения бездымного пороха.

По теории Я. Б. Зельдовича, линейная скорость газификации пороха пропорциональна корню квадратному из мощности объемного выделения тепла в зоне реакции. В данном случае с ростом давления пропорционально ему возрастает количество угля и кислорода в единице объема, и потому, несмотря на независимость от давления скорости сгорания отдельных частичек, мощность выделения тепла в единице объема возрастает пропорционально давлению. В теории Я. Б. Зельдовича этот случай соответствовал бы мономолекулярной реакции в газовой фазе. Таким образом рассматриваемая схема горения черного пороха имеет формальную аналогию с горением бездымного пороха, в которой сгорающие частички угля аналогичны большим молекулам, реагирующим по мономолекулярному закону, унос угля в потоке газа аналогичен газификации, тепло, необходимое для диспергирования пороха и приготовления горючей смеси, подается из газовой фазы. Следовательно, по аналогии с бездымным порохом скорость горения черного пороха должна возрастать пропорционально корню квадратному из давления в соответствии с мономолекулярным законом реакции. Не ограничиваясь вышеприведенной аналогией, приведем добавочную оценку зависимости от давления скорости горения черного пороха при независимости от давления скорости сгорания отдельной частички. Подача тепла к поверхности, определяющая скорость газификации конденсированной фазы, происходит из зоны реакции навстречу потоку газоугольной смеси, выходящей из пороха. Рассмотрим слой горящей газоугольной смеси, характеризуемой определенной глубиной выгорания, т. е. определенным временем горения. При увеличении давления линейная скорость потока газов уменьшается обратно пропорционально давлению, а так как время сгорания пылинки не зависит от давления, то расстояние от поверхности, на котором окажутся сгорающие пылинки и горячие продукты горения рассматриваемого слоя, уменьшится, и градиент температуры, определяющей поток тепла к поверхности пороха, соответственно увеличится пропорционально давлению.

Увеличение градиента температуры в рассматриваемом слое горящей газоугольной смеси не приведет к его охлаждению потому, что пропорционально давлению увеличится концентрация газоугольной смеси, т. е. объемная мощность выделения тепла. Поэтому температура рассматриваемого газового слоя окажется неизменной, он лишь пододвинется к поверхности. Увеличение градиента температуры приведет к увеличению потока тепла к поверхности пороха, т. е. к увеличению скорости газификации.

Напишем равенство количеств тепла, подводимого из области реакции и потребляемого при газификации пороха:

$$v_{к}\rho_{к}(T_{п} - T_{0})\,C_{к} = \eta\,\frac{T_{эфф} - T_{п}}{X_{эфф}} = \eta\,\frac{T_{эфф} - T_{п}}{v_{г}\tau_{эфф}}, \qquad (2\,*)$$

$$v_{г}\rho_{г} = v_{к}\rho_{к},$$

где $v_{к}$, $\rho_{к}$, $c_{к}$ — скорость газификации, плотность, теплоемкость конденсированной фазы; $T_0$, $T_{п}$, $T_{эфф}$ — начальная температура пороха, температура поверхности пороха, эффективная температура области реакции, прилегающей к поверхности пороха и определяющей теплоотдачу к поверхности. $T_{эфф}$ может быть меньше температуры горения. Горение полностью может закончиться далеко от поверхности и протекание последних стадий реакции может не оказывать существенного влияния на градиент температуры у поверхности пороха.

$x_{эфф}$ — расстояние от поверхности до области в газе с температурой $T_{эфф}$; $\tau_{эфф}$ — время сгорания того количества угля, которое необходимо для достижения температуры $T_{эфф}$; $\eta$ — коэффициент теплопроводности

$$(v_{к}\rho_{к})^2 = \frac{\eta}{c_p}\,\frac{T_{эфф} - T_{п}}{T_{п} - T_0}\,\frac{\rho_{г}}{\tau_{эфф}}. \qquad (3)$$

Выше было указано, что, так как с увеличением давления пропорционально возрастут не только градиенты температуры, но и объемные мощности выделения тепла, то $T_{эфф}$ не должно изменяться с увеличением давления. Так как $T_{п}$ мало зависит от давления **, а $\eta$ и $T_{эфф}$ не зависят от давления, то согласно (3)

$$v_{к}\rho_{к} \sim \frac{\sqrt{\rho_{г}}}{r} \sim \frac{\sqrt{p}}{r} \qquad (4)$$

т. е. скорость горения пороха пропорциональна корню квадратному из давления. В случае, если горение частиц угля происходит в кинетической области, то скорость реакции на поверхности угля $\sim p^n$, где $0 < n \leqslant 1$. Соответственно скорость сгорания частицы $\tau \sim r / p^n$, тогда согласно (3)

$$v_{к}\rho_{к} \sim \sqrt{\frac{\rho_{г}}{\tau_{эфф}}} \sim \sqrt{\frac{p^{1+n}}{r}}, \qquad (5)$$

* Мы не рассматриваем передачи тепла излучением. При горении газоугольных смесей при атмосферном давлении отмечено [3], что излучение поставляет заметную долю в прогреваемую смесь. С повышением давления абсолютный вклад излучения будет сначала немного возрастать, благодаря увеличению черноты пламени, и стремиться к постоянной, не зависящей от давления, величине, определяемой только температурой пламени ($\sim T^4$). Относительный вклад будет падать с давлением. В последнем случае скорость горения будет слабее зависеть от давления, чем по формулам (3) и (4) (см. ниже).

** При экспоненциальной зависимости скорости реакции разложения от $T_{п}$ достаточно небольшого изменения $T_{п}$, чтобы значительно увеличить поток газа от поверхности.

е. скорость горения пропорциональна давлению в степени $(1 - n)/2$ обратно пропорциональна корню из радиуса частицы.

Таким образом при сгорании угля в кинетической области скорость горения пороха сильнее зависит от давления, чем при сгорании в диффузионной области и может быть пропорциональна давлению (при $n = 1$).

Зависимость скорости горения от размера частиц в кинетической области слабее, чем в диффузионной.

(4) и (5) получены в предположении, что частичка угля движется все время со скоростью газа. Н. Н. Бахман обратил внимание на то, что для не слишком малых частиц это предположение не будет выполняться. . В. Новожилов учел реальное движение частиц в расчете скорости горения черного пороха и получил, что в диффузионной области

$$v_{\text{кр}\,\text{н}} \sim \frac{\sqrt[3]{p}}{r}. \qquad (6)$$

Выражения (3) — (6) не следует рассматривать как решение задачи теплопроводности в случае горения черного пороха, они являются лишь качественной иллюстрацией физических соображений об увеличении ростом давления градиентов температуры и объемной мощности выделения тепла в горящей газоугольной смеси, выходящей из черного пороха. Решение задачи о теплопроводности заменено введением $T_{\text{эфф}}$ и $\tau_{\text{эфф}}$ и соображением о независимости или слабой зависимости от давления $T_{\text{эфф}}$ и $\tau_{\text{эфф}}$ в рассматриваемом случае.

Автор благодарит Я. Б. Зельдовича за обсуждение вопроса и ценные замечания.

## Выводы

Рассматривается зависимость от давления скорости горения черного пороха. Предполагается, что имеет место диспергирование, отмеченное Н. Ф. Похилом, что при горении пороха происходит образование газоугольной смеси газов, выделяющихся из разлагающейся селитры, сгорание частиц угля в потоке газоугольной смеси. Время сгорания частицы угля в диффузионной области не зависит от давления, а зависимость скорости горения от давления получается по аналогии с теорией горения бездымного пороха Я. Б. Зельдовича, как следствие увеличения объемной скорости выделения тепла в факеле газоугольной смеси с ростом концентрации компонентов и увеличения градиентов температуры.

Поступила
28.VIII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, т. 12, 498, 1942.
А. Ф. Беляев, ЖФХ, 12, 93, 1938.
Casseb, Liebmann, Mocu — Sixth Simposium I'uternational on comustion, 1957, стр. 602.
Hisao Hattori — loc cit стр. 590.
А. Штетбахер, Пороха и взрывчатые вещества, стр. 169, О. Н. Т. И., 1936.

## PRESSURE DEPENDENCE OF THE BURNING RATE OF BLACK POWDER

*O. I. Leipunskii (Moscow)*

Summary

An analysis has been made of the pressure dependence of the rate of burning of black powder. The assumption was made that the burning takes place with dispersion as was observed by Pokhil during the burning of smokeless powder, i. e., that the process takes place with the formation by the gases evolved during decomposition of the saltpeter of gas-carbon mixture and the burning in the latter of the carbon particles. The time of burning of the carbon particles is independent of the pressure and the pressure dependence the rate of burning by analogy to the Zel'dovich theory of the burning of smokeless powder results from the increase in the space velocity of heat evolution in the gas-carbon flame with increasing pressure and increasing temperature gradient.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 1

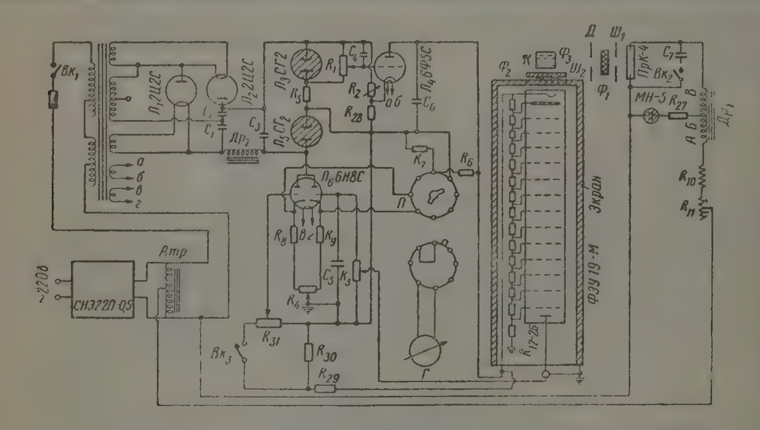
# МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРИБОР ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

*Л. А. Шапунов, С. И. Кричмар и Э. Г. Сумбаев*

Для определения весьма слабо люминесцирующих объектов (например, примесей органических веществ в неорганических кислотах, солевых растворах и т. д.) нами сконструирован фотоэлектрический прибор, в котором повышение чувствительности к слабым свечениям достигается при помощи фотоэлектронного умножителя.

Прибор (рисунок) питается от сети переменного тока через электромагнитный стабилизатор СНЭ 220-0,5. На выходе стабилизатора включен автотрансформатор, понижающий напряжение, подаваемое в цепь питания ртутно-кварцевой лампы, до 100 V.




Принципиальная схема прибора: $R_1 = 150$ kΩ; $R_2 = 6{,}8$ kΩ; $R_3 = 3{,}5$ MΩ; $R_4 = 10$ kΩ; $R_5 = 112$ kΩ; $R_6 = 2{,}6$ MΩ; $R_7 = 60$ Ω; $R_{8,9} = 5{,}6$ kΩ; $R_{10,11} = 5$Ω; $R_{12-26} = 240$ kΩ; $R_{27} = 110$ kΩ; $R_{28} = 560$ kΩ; $R_{29} = 6{,}2$ MΩ; $R_{30} = 4$ kΩ; $R_{31} = 100$ kΩ; $C_{1,2,7} = 4$ μF; $C_3 = 2$ μF; $C_{4,5} = 0{,}07$ μF; $C_6 = 0{,}5$ μF

В цепи последовательно с ПРК-4 включены ограничивающие сопротивления $R_{10}$ и $R_{1}$ и дроссель $Др_1$, параллельно лампе для зажигания ее выключателем может подключаться конденсатор $C_2$. Неоновая лампочка МН-5 загорается при достижении ртутно-кварцевой лампой специально подобранного экономичного и стабильного режима (50 V, 2,2 A), указывая на готовность прибора к работе. Свет от ПРК-4 проходит через отверстие в шторке $Ш_1$, светофильтр $Ф_1$ из стекла УФС (задерживающий видимую часть излучения), диафрагму $Д_1$, которой регулируется световой поток, и падает на кювету $К$ с пробой, возбуждая люминесценцию. Люминесцентное излучение проходит через сменный стеклянный светофильтр $Ф_2$, выбираемый в соответствии с характером люминесценции, жидкостный светофильтр $Ф_3$ (насыщенный раствор нитрита натрия, толщина слоя 11 *мм*), задерживающий рассеянный кюветой ультрафиолетовый свет, и падает на фотокатод умножителя ФЭУ-19М.

Усиленный фотоэлектронным умножителем фототок протекает по переменному сопротивлению $R_3$ — регулятору чувствительности прибора, включенному на вход усилителя постоянного тока. На выходе усилителя включен стрелочный гальванометр ($Г$) ($5{,}2 \cdot 10^{-7}$ A на деление стоградусной шкалы, $R_{вн} = 324$ Ω).

В выбранных режимах характеристики фотоумножителя и усилителя линейны, ким образом, показания гальванометра прямо пропорциональны интенсивности инесценции.

Электронный стабилизатор и усилитель постоянного тока прибора питаются от ямителя с удвоением напряжения, работающего на лампах $Л_1$ и $Л_2$ (2Ц2С). Стабитор последовательного типа с управлением со стороны входа [1, 2] работает на ах $Л_3$ (СГ2С) и $Л_4$ (6Ф5С), усилитель постоянного тока,— балансный катодный оритель [2], — на лампе $Л_6$ (6Н8С), анодное питание которой стабилизировано ой $Л_5$ (СГ2С).

Настройка стабилизатора производится полупеременными сопротивлениями $R_1$ при переключении гальванометра на выход (колодка $П$). Регулировка электриюго нуля усилителя производится переменным сопротивлением $R_4$. Переменное отивление $R_{31}$ в цепи сетки левого (на схеме) триода 6Н8С, напряжение на котоподается выключателем $Bk_3$, может служить для компенсации действия составляюсигнала на сетке правого триода, связанной с люминесценцией материала кюветы створителя, а также с темновым током умножителя. Желательно, чтобы кюветы выполнены из кварца, однако вполне возможно применение тонкостенных стекных кювет.

Чувствительность прибора в случае работы фотоумножителя в режиме, при котонекомпенсированный темновой ток вызывает отклонение стрелки гальванометра бора менее 0,5% шкалы, соответствует $10^{-9}$ *лм* на 1 деление. При необходимости может быть во много раз повышена, для чего увеличивают напряжение на выходе тронного стабилизатора и вводят компенсацию темнового тока.

Прибор может быть использован также для измерения интенсивности люминесценнепрозрачных объектов (хроматографической бумаги, срезов адсорбентов, некоых кристаллов и т. п.), для чего вместо кюветы с жидкостью устанавливается дерель с образцом таким образом, чтобы люминесцирующая поверхность составляла 45° с направлением возбуждающего света и оптической осью фотоумножителя.

В заключение отметим, что применение прибора для проведения люминесцентных лизов в азотной промышленности позволило резко повысить чувствительность и ность определений, ранее проводимых визуально [3].

Днепродзержинский азотно-туковый завод

Поступила 21.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА


Н. Ю. Чечик, С. М. Файнштейн и Т. М. Лифшиц, Электронные умножители, Гостехтеоретиздат, М., 1957.

. М. Бонч-Бруевич, Применение электронных ламп в экспериментальной физике, Гостехтеоретиздат, М., 1954.

И. М. Коростелева, С. И. Кричмар, Е. А. Копылова, А. К. Коротыч, Заводск. лаборатория, № 1, 1957; С. И. Кричмар, Заводск. лаборатория, № 3, 328, 1957.


---

## PHOTOELECTRIC INSTRUMENT FOR LUMINESCENCE DETERMINATIONS

*L. A. Shapunov, S. I. Krichmar* and *E. G. Sumbaev (Dnieprodzerjinsk)*

Summary

A design of a photoelectric instrument for luminescence determinations has been posed, employing a photoelectric multiplier, giving high sensitivity.

---

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД БЕСКОНТАКТНОЙ ТЕРМОГРАФИИ

*Н. А. Недумов*

Для расширения температурного интервала дифференциальной термографичес записи широкого класса различных веществ разработан бесконтактный метод тер ческого анализа и построен прибор [1]. Согласно этому методу изменение состоя исследуемого объема регистрируется по изменению теплового потока внутри каме в центре которой помещен этот объем *.

Средняя температура исследуемого объема измеряется относительно температу внутренней полости камеры. Изменение теплового потока обнаруживается на осн регистрации разности температур между разделенными полостями блока — камер полостью образца и полостью эталона.

Весь процесс снятия термограмм, а также градуировка измерительно-регистр рующих приборов по реперному материалу проводится в условиях стадии регуляр го теплового режима второго рода [2, 3] системы блока—камеры.

Измерительно-регистрирующая часть прибора основана на применении схем ди ференциального и «простого» вольфрамовых термометров сопротивления, эталонно оптического пирометра ОП-48 [4] и фоторегистрирующей части пирометра Н. С. Ку накова [5—7].

При помощи этих схем и приборов, специальных систем блоков, изготовленн из тугоплавких материалов $ThO_2$, BeO, $Al_2O_3$, W, Mo, Ta, осуществляется регистр ция термограмм в форме «простой», дифференциальной записи и световых температу ных отметок в условиях вакуума и инертной среды в интервале 20—2800° С.

Согласно этому методу, исследуемое вещество в тигле помещается в систему бл ка—камеры (рис. 1). В системе стационарно установлены два одинаковых вольфрам вых ** элемента с внешней стороны закрытого крышкой тигля с исследуемым веще вом, которые являются термоприемниками дифференциального и «простого» термоме ров сопротивления. Внутренняя полость образца камеры и ее отверстие в крыш диаметром 0,5 *мм* представляют собой модель черного тела и служат как термоприе ник оптического пирометра.

Следует отметить, что для уменьшения температурного градиента между образц и поверхностью расположения элемента сопротивления камера по своей массе, а сл довательно, и по теплоемкости, во много раз превышает содержащиеся в ней элеме ты (отношение 20 : 1, 10 : 1).

Регистрация превращений осуществляется дифференциальным термометром с противления (рис. 1). Электрическая схема этого термометра представляет собой мос у которого два равных плеча $R_1$ и $R_2$ являются термоприемниками. На мес нулевого гальванометра моста включена регистрирующая часть пиромет Н. С. Курнакова. Для двух одинаковых элементов сопротивления $R_1$ и $R$ создаются такие условия, чтобы в процессе изменения температуры с задан

---

* Экспериментальная проверка установила одновременность регистрации начал и конца одного и того же превращения при помощи термопары, спай которой ко тактировал в центре объема реперного вещества, и вольфрамового термометра с противления, расположенного с внешней стороны этого объема.

При этом элементы сопротивления удалялись от вещества массой 0,5—5 *г* н расстояние от 2 до 30 *мм*.

** Элементы сопротивления в целях уменьшения влияний возрастающей электро проводности изоляционных огнеупоров [8, 9] изготовляются из вольфрамовой прово ки диаметром 0,4—0,5 *мм* и не превышают по омическому сопротивлению в рабоче части 0,1 Ω. Чувствительность такого термометра при наличии приборов, регистрирую щих сопротивление с точностью до $10^{-6}$ Ω, может достигнуть 0,0001%, так как удельно сопротивление вольфрама в интервале 0°—3000° С увеличивается примерно в 19,5 раза

Покрытие вольфрамовых элементов слоем рения в 5—6 μ значительно предохра няет их от распыления и способствует длительному сохранению параметров (250—35 час.). Методика этих покрытий достаточно полно разработана в электрохимическо лаборатории ГИРЕДМЕТ.

ной скоростью всегда сохранялось неизменным равенство соотношений плеч моста: $R_1/r_3 = R_2/r_4$, и нарушалось это равновесие только при наличии тепловых эффектов в исследуемом объеме и изменений его теплоемкости. Такие условия для плеч достигаются путем изготовления блока—камеры или гнезд для элементов сопротивления тигля из одного и того же материала; применением специальных кожухов из W,

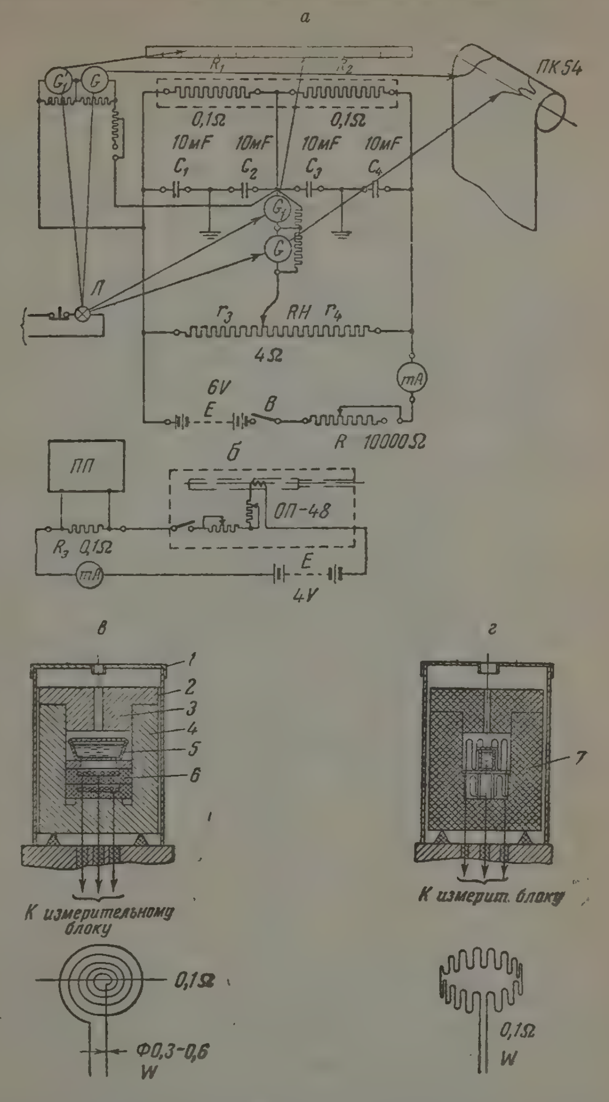



Рис. 1. Измерительно-регистрирующая схема: *а* — электрическая схема дифференциального и «простого» термометра сопротивления; *б* — потенциометрическая схема измерения температуры для оптического пирометра; *в* — плоский и *г* — боковой варианты систем блок —камера и формы применяемых к ним элементов сопротивления

Та, Мо для выравнивания температуры по высоте блока. Для этих целей специально изготовлена печь (рис. 2) с двуслойными плотно примыкающими спиралевидными вольфрамовыми нагревателями, которые отводят тепло на охлаждаемые токоподводы намного меньше, чем сплошные цилиндрические. Внешний слой нагревателей сокращает температурный градиент между внутренним слоем нагревателей и полостью ка-

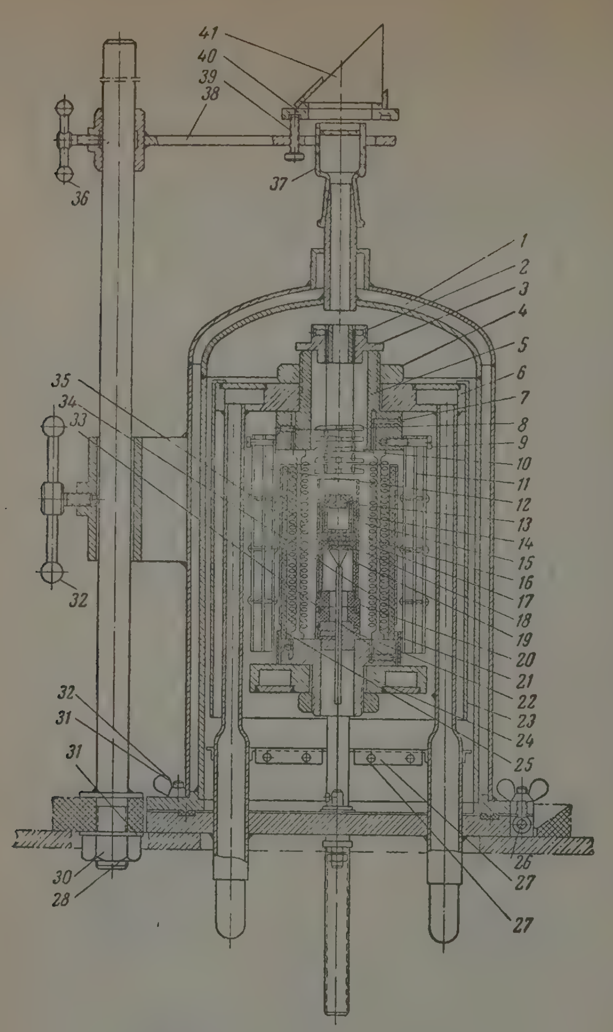



Рис. 2. Вакуумная высокотемпературная печь: *1* — водоохлаждаемый корпус печи с прижимными к уплотнению устройствами *26*, *31*; *2*, *3*, *10* — детали съемных верхних экранов; *6*, *24* — верхний и нижний водоохлаждаемые токоподводы; *4*, *5*, *7*, *8*, *33* — система креплений нагревателей; *9*, *11*, *12* — детали двух полуцилиндрических молибденовых трехслойных экранов; *13*, *14*, *15*, *16*, *17*, *18*, *19*, *35* — система блока камеры (13 — крышка, *14* — тигель, *15* — блок, *16* — кожух камеры, *17*, *18*, *35* — элементы сопротивления и керамические гнезда), *19*, *20*, *22* — детали подставок камеры; *21* — два слоя спиралевидных вольфрамовых нагревателей; *23* — внешний молибденовый цилиндрический экран; *25*, *34* — внутренний экран из полуколец двуокиси тория или двуокиси циркония, скрепленный кожухом из тантала или молибдена; *27* — медные предохранительные пластины; *28*, *30*, *32* — приспособления для подъема корпуса печи; *36*, *38*, *39*, *40*, *41* — детали, служащие для правильной установки призмы; *37* — стеклянный наконечник с плоско-параллельным стеклом

и при температуре 2600° на величину, не превышающую 60°. Специальный внутренний керамический экран из полуколец ($ThO_2$ или $ZrO_2$), скрепленный кожухом из Мо или Та, обладает малой теплоотдачей по горизонтали и в то же время быстро выравнивает температуру по высоте.

Специальным восьмискоростным редуктором, спаренным с приводом автотрансформатора АОСК = 25/05, а также регулировкой нагрузки двигателя создается постоянная скорость изменения температуры системы блока в интервале от 85 до ... град./мин.

Построенная по этому принципу вакуумная печь позволяет работать в инертной среде при максимальной температуре 2800° и создает нормальные условия в системе блока, если изоляционные огнеупоры изготовлены из двуокиси тория.

Следует отметить, что для сохранения равновесия мостовой схемы отводы вольфрамовых элементов должны быть помещены в одинаковых температурных условиях по горизонтам и притом тщательно защищены специальной керамикой от замыкания распыленным металлом.

В целях регистрации тепловых эффектов превращений в дифференциальной форме один из элементов сопротивления располагается ближе к исследуемому веществу, чем другой.

В некоторых системах блоков близлежащий к образцу элемент $R_1$ отделяется от другого $R_2$ тонкой перегородкой, которая образует в системе две камеры: образца и эталона.

Действие дифференциального термометра сопротивления в системе блока основано на работе обычной мостовой схемы. Когда возникает превращение, выделяется или поглощается тепло, сопротивление одного из элементов ($R_1$— образец) изменяется на величину, бо́льшую (меньшую), чем у другого ($R_2$— эталон), что нарушает равновесие моста, и нулевой гальванометр регистрирующей части пирометра Н. С. Курнакова отклоняется на величину $\Delta l$, пропорциональную $\Delta t$.

После окончания превращения температурные условия плеч быстро выравниваются, и регулярный тепловой режим во внутренней полости камеры восстанавливается, а нулевой гальванометр возвращается в прежнее нулевое положение. В результате на фотозаписи регистрируется зависимость $\Delta t = F(\tau)$.

Изменением нагрузки мостовой схемы задается необходимая чувствительность этого термометра, позволяющая выявлять самые малозаметные превращения (при $\Delta t = 0{,}003°$). Особо важно заметить, что одновременное воздействие на два плеча $R_1$ и $R_2$ одних и тех же посторонних факторов (различных тепловых потоков, тепловых эффектов внешней среды, возрастающее влияние электропроводности изоляции) не отражается на равновесии моста, а следовательно, и на дифференциальной записи.

Измерение температуры осуществляется в двух перекрывающих друг друга диапазонах: посредством вольфрамового термометра сопротивления в интервале 20—1800° и оптического пирометра в интервале 800—3000°.

Термометр сопротивления, аналогично методу Н. С. Курнакова, осуществляет «простую» запись. Термоприемником этого термометра служит близлежащий к образцу вольфрамовый элемент дифференциальной схемы (рис. 1).

К этому элементу параллельно с соответствующей шунтировкой подключен один из «простых» гальванометров фоторегистрирующей части пирометра Н. С. Курнакова. Отклонение этого гальванометра, равное $l$, пропорционально средней температуре внутренней полости камеры $\theta$ и температуре образца $t$, в условиях стадии регулярного теплового режима второго рода. Материалом для построения градуировочной зависимости $t = F(l)$ служат дифференциальные и «простые» записи реперных веществ. За начальный отсчет температуры $t_0$, соответствующий $l_0$, служит записанная нулевая линия, отвечающая температуре водяного охлаждения печи до включения нагрева.

В интервале 1800—3000° для «простого» термометра трудно гарантировать постоянство показаний в связи с различными возрастающими электропроводящими факторами в длительных условиях *.

Поэтому для этой температурной области основным термоприемником избрали модель черного тела с системой измерения эталонного оптического пирометра (рис. 1). Чтобы связать температурные измерения на ОП-48 с дифференциальной фотозаписью, применили световой отметчик для кратковременного нанесения отметок на дифференциальную запись в момент проведенного измерения. (Такие отметки могут осуществляться кратковременным выключением осветителя записывающего гальванометра.) Материалом для построения градуировочной зависимости оптического пирометра $t = F(l)$ служат дифференциальные кривые реперных ве-

---

* С повышением температуры у изоляционных огнеупоров значительно уменьшается электрическое сопротивление согласно закону:

$$\rho = Al^{B/T},$$

где $\rho$ — удельное сопротивление; $A$, $B$ — характерные для материала постоянные; $T$ — температура °К.

Помимо этого, $\rho$ резко падает в зависимости от времени выдержки при высоких температурах [8, 9]. Поэтому, чтобы уменьшить влияние возрастающей электропроводности, элементы сопротивления изготавливаются малоомными.

ществ, на которых нанесены световые отметки по оси времени, соответствующие то[...] проходящему через нить пирометрической лампочки в момент измерения (рис. [...] Условия теплового режима снятия градуировочной зависимости и записи термогра[...] должны оставаться постоянными.

Следует отметить, что, применяя одновременно оптический пирометр и диффере[...]циальный термометр сопротивления в процессе градуировки и записи исследуем[...] веществ, в непосредственной системе измерен[...] взаимно исключается погрешность, связанная [...] неполнотой излучения и влиянием промежут[...]ной среды.

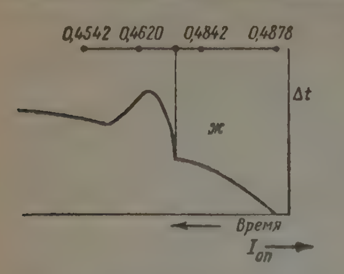



Рис. 3. Дифференциальная кривая кристаллизации родия, записанная в целях градуировки оптического пирометра. Наверху световые отметки соответствуют току (в амперах), проходящему через нить пирометрической лампы в момент измерения. (Начало максимума кристаллизации родия соответствует току 0,4742.)

В качестве примера в таблице представл[...] разброс точек кристаллизации платины, получе[...]ных в результате измерения температуры [...] ОП-48 двумя лицами при различных режима[...]

На рис. 4 представлена в качестве приме[...] дифференциальная термограмма охлаждения ар[...]ко-железа и графический перевод оптическ[...] температурных измерений в форму простой з[...]писи.

На рис. 5*а* и *б* представлены снятые терм[...]граммы сплавов, содержащих 45 — 46 вес.[...] Cr из ранее изученной системы Cr — Co [10] и [...] системы Cr — Fe [11] с содержанием 48,9% C[...] При помощи этого метода изучалась система Cr [...] Ta [12] и модификация хрома [13] и ряд други[...] диаграмм состояния Nb — Cu, Ag — Rh, Au [...] Rh и т. д. Однако при применении различны[...] термоприемников вне исследуемого вещества [...] результате измерения температуры с заданно[...] постоянной скоростью возможны значительны[...] расхождения между истинной температурой $t$ [...] измеренной θ.

Записанные термограммы при нагреве и охлаждении со скоростью 42 град./ми[...] в условиях систем блоков, где отношение масс камеры и содержащихся в них элемен[...]тов не менее 20 : 1, 10 : 1, показали, что разность $|\theta - t| = \vartheta$ пренебрежимо мала, з[...] исключением наличия переохлаждения в исследуемых веществах.

| № | I, A | t, °C | $\frac{dt}{d\tau}$, $\frac{\text{град.}}{\text{мин.}}$ | Δt |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,4068 | 1774 | 21,2 | — 1 |
| 2 | 0,4089 | 1783 | 21,2 | —10 |
| 3 | 0,4050 | 1767 | 21,2 | + 6 |
| 4 | 0,4054 | 1768 | 7,4 | + 5 |
| 5 | 0,4066 | 1773 | 21,2 | 0 |
| 6 | 0,4078 | 1779 | 21,2 | — 6 |
| 7 | 0,4101 | 1788 | 41,2 | —15 |
| 8 | 0,4016 | 1752 | 85,7 | +21 |

Примером может служить простая и дифференциальная запись нагрева и охлаж[...]дения со скоростью 42 град./мин. чистого железа (рис. 6), масса которого составляла 2 *г* (тигель с крышкой 3 *г*, камера 100 *г*, элементы сопротивления 1,5 *г*).

Однако на практике возможно значительное увеличение массы исследуемого ве[...]щества, настолько, что отношение масс камеры и ее элементов может достигнуть 1 : 1 В целях учета влияния термической инерции на точность измерения температуры были применены выводы элементарной тепловой инерции тел и систем без внутренни[...] источников тепла [3].

В результате решения дифференциального уравнения *

$$\frac{dt}{d\tau} + mt - m\theta = 0 \qquad (1$$

* Уравнение (1) составлено на основе закона сохранения энергии в результат[...] сравнения двух формул:

$Q = -cdt$ — количество тепла, отданное образцом в промежуток времени $dt$

$Q = \alpha S(t - \theta)d\tau$ — количество тепла, полученное средой полости камеры чере[...] наружную поверхность образца (закон Ньютона), где постоянная $m = 1/\varepsilon = \alpha S/C$ — темп охлаждения. $C$ — теплоемкость.

случая, когда система изменяет температуру с постоянной скоростью, после пре- [а]зования получим

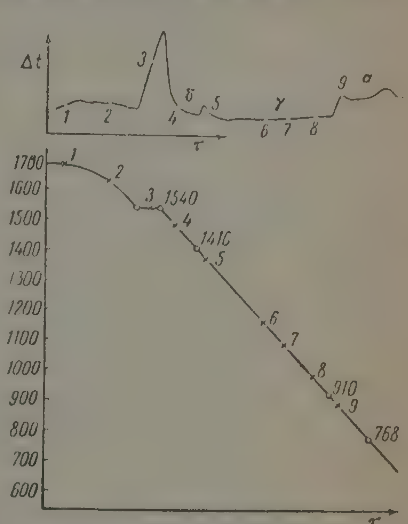
$$\theta = t \mp r\varepsilon, \tag{2}$$

$\varepsilon = 1/m$ — коэффициент отставания (сек.).

Из доказательств теории регулярного теплового режима следует, что

$$\varepsilon = \frac{gc}{\alpha\psi s} \tag{3}$$

масса исследуемого объема; $C$ — удельная теплоемкость, $\alpha$ — суммарный коэф- [ф]ициент теплоотдачи; $S$ — поверхность исследуемого объема; $\psi = \theta_S/\theta_V$; $\theta_S$ — темпе- [рат]ура на поверхности объема; $\theta_V$ — средняя температура исследуемого объема.




. 4. Термограмма армко-железа, за- [пис]анная средствами дифференциаль- [ног]о термометра сопротивления и оп- [тич]еского пирометра. Внизу приведен [гра]фический перевод оптических изме- [рен]ий температуры, нанесенных крат- [ковр]еменными перерывами на диффе- [рен]циальной кривой в простую запись. [Пор]ядок перерывов на дифференциаль- [ной] кривой соответствует: $1 - I = 0{,}3885$, $t =$ 1780° С; $2 - I = 0{,}3775$, $t =$ 1630° С; [3 —] $I = 0{,}3635$, $t =$ 1540° С; $4 - I =$ [0,]3465, $t =$ 1475° С; $5 - I = 0{,}4335$, [$t =$] 1365° С; $6 - I = 0{,}3600$, $t =$ 1150°С; [7 —] $I = 0{,}3490$, $t =$ 1075° С; 8 — [$I$ = 0,]3270; $t =$ 970° С; $9 - I = 0{,}3115$; $t =$ 875°С

Из (2) следует, что в каждый момент времени $\tau$ среднее значение температуры тер- [мопр]иемника и среды полости камеры отличаются от температуры образца на вели- [чин]у $r\varepsilon$. Тогда

$$\frac{dt}{d\tau} = \frac{d\theta}{d\tau}.$$

Поэтому для определенного регулярного теплового режима второго рода могут [сост]авляться отдельные градуировочные зависимости $t = F(I)$ или $t = F(I)$, так как [пок]азания регистрирующих приборов будут пропорциональны истинной температуре [обр]азца. Из формул (2) и (3) видно: если уменьшить массу $g$ или скорость $r$, величина [|θ] $- t| = \vartheta$ может сократиться настолько, что $\vartheta$ будет меньше допустимой погреш- [нос]ти в измерении температуры. Это наглядно подтверждается термограммой рис. 6.

Если масса вещества велика, а также и скорость изменения температуры, а сни- [мат]ь отдельные градуировочные зависимости для каждого режима затруднительно [по] каким-либо причинам, то ε определяется экспериментально. Тогда для определе- [ния] ε записываются простые и дифференциальные термограммы известной нам ско- [рос]тью $r$. Материалом для такой записи служат исследуемое вещество или реперы, [кот]орые по своей теплоемкости мало от него отличаются. Тогда на основе равенства [мы] можем определить с некоторым приближением $\varepsilon = l'/r$, где $l'$ соответствует $\vartheta$, ко- [тор]ое равно половине расстояния по оси ординат между точками начала одного и того [же] превращения, записанного при нагреве и охлаждении.

Из изложенного следует, что при помощи термограмм веществ можно находить ε [и в]носить приближенно соответствующие поправки на температуру, измеренную не- [кон]тактным методом.

Внесение поправок на неполноту излучения и влияние промежуточной среды ме- [тод] исключает, так как градуировка измерительной части и снятие термограмм про- [вод]ятся в одних и тех же условиях при постоянной модели черного тела. Погрешность [изм]ерений не превышает 0,2—0,8% в области 20—2800° С. Обеспечивается большая [эфф]ективность регистрации изменения состояния исследуемого объема в целом, по-

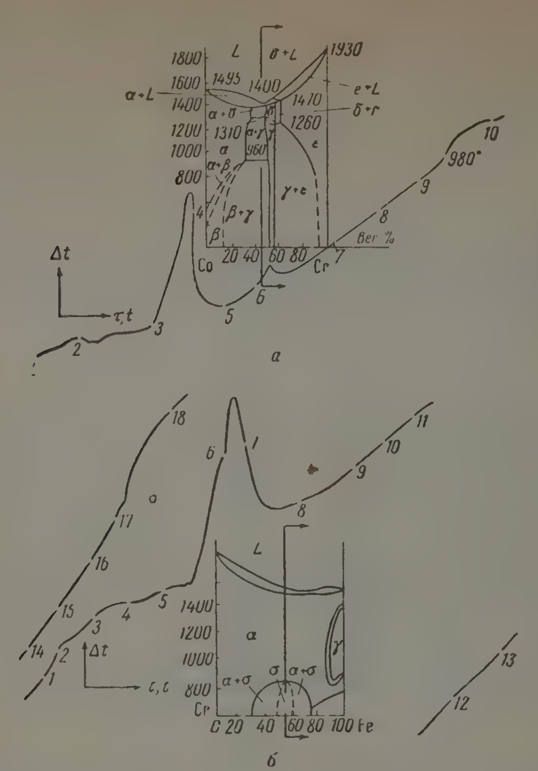



Рис. 5. Термограммы сплавов из систем: *а*—Cr—Co[10] с содержанием 45—46 вес. % Cr, *б* — Cr — Fe [11] с содержанием 48,9 вес.% Cr, которые сняты средствами диф. терм. сопротивления и оптического пирометра. Прерывы на дифференциальной кривой соответствует температуре *а*) *1* — 1625; *2* — 1510, *3* — 1470; *4* — 1435; *5* — 1365; *6* — 1325; *7* — 1240; *8* — 1130; *9* — 1070; *10* — 940; *б*) *2* — 1760; *3* — 1665; *4* — 1625; *5* — 1585; *6* — 1565; *7* — 1555; *8* — 1525; *9* — 1460; *10* — 1325; *11*—1280; *12* — 1225; *14* — 1160; *15* —1075; *16* — 1040; *17* — 975; *18* — 940

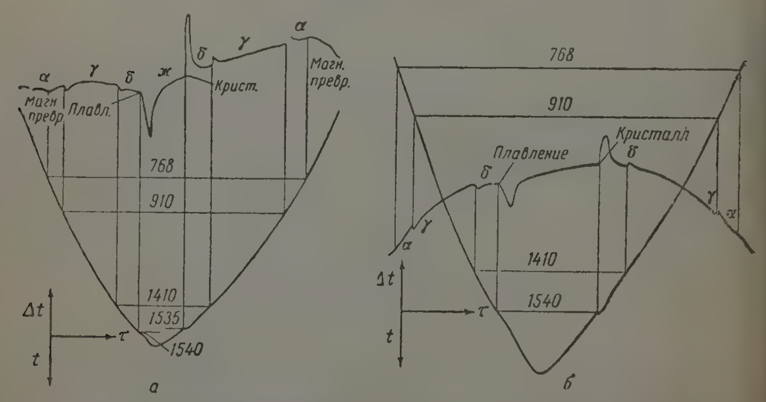



Рис. 6. Простая и дифференциальная термограммы армко-железа, снятые в условиях нагрева и охлаждения в системах блок — камер. *а* — боковой вариант и *б* — плоский вариант

кольку тепловые эффекты воспринимаются с поверхности, а не в точке. Максимальная чувствительность восприятия не менее 0,001%.

На основе описанного метода в дальнейшем намечается одновременное совмещение ермического анализа с другими измерениями: взвешиванием, дилатометрией, количественным определением тепловых эффектов и т. п.

Поступила
24.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Недумов, Бюлл.изобретений, № 5, 121, 1958; Авт. свидетельство за № 112958.
2. Г. М. Кондратьев, Регулярный тепловой режим, ГИТТЛ, Москва, 1954.
3. Г. М. Кондратьев, Тепловые измерения, Машгиз, 1957.
4. ОП-48 Харьковского Гос. Ин-та мер и измерительных приборов (Инструкция), 1955.
5. Н. С. Курнаков, ЖРФХО, 36, 841, 1904.
6. Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография. Изд-во АН СССР, 1942.
7. Л. Г. Берг, Г. Г. Цуринов, Пирометр Н. С. Курнакова, Изд-во АН СССР, 1942.
8. А. Н. Гордов, А. С. Аржаный, Б. Я. Билык, Т. М. Бродович, И. И. Киренков, Э. А. Лапина, С. С. Розанова, «Методы измерения температур в промышленности», под редакцией А. Н. Гордова, стр. 186, 192. Гос. НТ изд. лит. по черной и цветной металлургии, 1942.
9. А. Б. Макаров и И. В. Пластинин, «Величина сопротивления между ветвями термопары и ее влияние на показания измерительного прибора. Точная индустрия, № 11, 1934.
10. A. R. Elsea, A. B. Westerman and E. K. Manning, Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs, 180; Met. Technology Paper 2393, June 1948.
11. Metals Handbook, Cleveland, Ohio. Amer. Soc. for Met., 1948.
12. А. Т. Григорьев, В. А. Куприна, Н. В. Недумов, Ж. неорган. химии, 4, 651, 1959.
13. Е. М. Соколовская, А. Т. Григорьев, Л. Н. Гусева, Л. А. Пантелеймонов, В. В. Куприна, Реферат докладов и сообщений № 14 VIII Менделеевского съезда.

---

## A METHOD OF CONTACTLESS THERMOGRAPHY

*N. A. Nedumov (Moscow)*

Summary

The principal instrumental parts of the method are the «cross» and differential resistance thermometers, the reference optical pyrometer, the recording device of the Kurnakov pyrometer and a special high temperature vacuum oven with constant heating and cooling rate control.

The change in state of the body under investigation is recorded by the change in the heat flow within the chamber in the center of which the body is placed. The change in the heat flow is detected from the recording of $\Delta t = F(\tau)$, where $\Delta t$ is the temperature difference between the cavities of the «specimen» and the «reference» chambers. The temperature of the substances is measured from that of the inner cavity of the «specimen» chamber during heating and cooling at constant rates and is recorded as $t = F(\tau)$ or as markings along the time axis ($\tau$) of the differential curve.

The joint use of these means permitted measurement of temperature over the range 20—2800° C to be measured with an error of 0.2—0.8% and with sensitivity of the differential recording of not less than 0.001%. At the same time various side influences such as thermal, electroconductivity, incomplete radiation, and interstitial medium effects, are compensated for.

---

# МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ В ТУРБУЛЕНТНОМ РЕАКТОРЕ ПРИ ПОМОЩИ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

*А. М. Бродский, Р. А. Калиненко и К. П. Лавровский*

В настоящей статье излагается метод исследования механизма сложных реакций, протекающих с большой скоростью, в так называемом турбулентном реакторе (реакционной системе с перемешиванием). Описываемый метод, включающий использование меченых атомов, применялся нами [1] для выяснения механизма крекинга при высоких температурах. Перемешивание продуктов в реакционной зоне создавалось использованием кипящего слоя [2] в реакторе специальной конфигурации. Данный способ проведения и обработки кинетических исследований может оказаться весьма эффективным в целом ряде случаев.

Как известно, кинетической схеме каждой сложной реакции, подобной, например, реакции крекинга, может быть сопоставлена система, в общем случае, нелинейных дифференциальных уравнений. Интегрирование таких систем в общем виде оказывается, за исключением немногих простейших случаев, невозможным. В то же время численное интегрирование затрудняется тем обстоятельством, что входящие в уравнения значения констант скорости отдельных процессов обычно недостаточно известны, в связи с чем фактически необходимо установление функциональной зависимости решений от констант.

Указанные затруднения привели к развитию ряда качественных и приближенных методов интегрирования уравнений химической кинетики. К числу таких методов относится известный метод стационарных концентраций Боденштейна, согласно которому приближенно приравнивается нулю скорость изменения в реакционной системе концентраций наиболее активных промежуточных продуктов, после чего, как правило, становится возможным интегрирование в общем виде. В частности, посредством приравнивания нулю скоростей изменения концентрации активных радикалов были выведены известные соотношения, выражающие скорость суммарного крекинга углеводородов через константы скорости элементарных реакций, согласно радикально-цепной схеме.

Однако, если каким-либо строгим или приближенным методом получено выражение, представляющее зависимость изменения концентраций от времени и констант элементарных процессов, и известны соответствующие экспериментальные изменения концентраций, то это еще далеко не решает в значительном числе случаев проблему проверки избранной кинетической схемы и тем более не дает возможности сделать однозначные заключения о численных значениях отдельных констант. Это обстоятельство связано, как известно, с тем, что концентрации стабильных продуктов зависят не от элементарных констант по отдельности, а от их комбинаций.

В случае реакций, протекающих при высоких температурах с большой скоростью, кинетическая обработка экспериментальных данных дополнительно усложняется по следующим двум причинам.

Во-первых, в каждом случае возникают сомнения в пригодности приближенных методов и, в частности, упомянутого метода Боденштейна, который может быть оправдан только в области сравнительно стационарного протекания реакций и заведомо непригоден, если исследованный процесс идет настолько быстро, что концентрации основных промежуточных продуктов не успевают установиться за время, составляющее существенную часть от всего времени реакции.

Во-вторых, при изучении быстрых эндотермических реакций, проводимых, подобно высокотемпературному крекингу, в проточных системах, необходимо учитывать явления перемешивания и наличия перепада температур, что приводит к появлению дополнительных членов в системе кинетических уравнений и еще более усложняет их решение.

Для обхода указанных трудностей и установления механизма реакций, а также определения значений констант элементарных процессов существенную помощь может оказать использование меченых атомов. Из числа таких способов исследования в настоящее время наиболее разработанным является кинетический изотопный метод, предложенный М. Б. Нейманом для случая отсутствия перемешивания [3]. Метод М. Б. Неймана состоит в добавлении в реакционную систему аналогов промежуточных продуктов,

держащих меченые атомы, с последующим установлением кинетики изменения ельных активностей отдельных продуктов при одновременном определении закона менения концентраций со временем. Подобным образом можно непосредственно ановить последовательность образования промежуточных продуктов в сложных реакях, порядок реакций и ряд других кинетических фактов. Используя численное или афическое дифференцирование экспериментальных зависимостей удельных активнос и концентраций от времени при помощи кинетического изотопного метода, можно лать также определенные заключения о значениях констант элементарных реакций.

Кинетический изотопный метод в принципе может быть обобщен с учетом эффектов ремешивания и перепада температур. Однако в случае сложных реакций и, в частсти, в случае высокотемпературного крекинга, ограничиваясь этим методом, нельзя лучить достаточно точные и полные данные о константах элементарных процесв, в частности, из-за недостаточной точности расчетов, которая быстро уменьшаетс увеличением числа определяемых параметров и увеличением числа необходимых ераций приближенного дифференцирования.

Для изучения сложных реакций крекинга, а также ряда других, протекающих при сокой температуре вдали от состояния полного термодинамического равновесия, неигодны также такие известные методы применения меченых атомов в кинетических следованиях, как метод дейтерообмена [4] или метод введения меченых добавок термодинамически-равновесную смесь.

Из сказанного следует, что в рассматриваемом случае применение меченых атомов о по себе, или даже с учетом развитых специальных методов, не дает возможности ановить детальный механизм реакций и должно быть поэтому дополнено использоием определенных методических приемов. Один из таких приемов состоит в провеии реакции в условиях эффективного перемешивания, при обращении в нуль граентов концентраций и температуры с использованием меченых атомов. В этом случае нетические уравнения, получающиеся из общих уравнений для проточного реака [5] в пределе, при эффективном коэффициенте перемешивания $D \to \infty$, сводятся истеме алгебраических уравнений сохранения вида:

$$W_0 c_{0i} = W_l c_i + V \sum_j k_{ij} f_j (c_1 \ldots c_n), \quad i, j = 1, \ldots, n, \tag{1}$$

$W_0$ — объемная скорость потока на входе в реакционную зону, $W_l$ — объемная рость на выходе из реакционной зоны, $c_{0i}$ и $c_i$ — концентрации $i$-го соединения тветственно на входе в реакционную зону и в самой зоне, $V$ — истинный * объем ктора, $k_{ij}\, f_i\, (c_1 \ldots c_n)$ — выражение для скорости химического процесса, ведущего бразованию или исчезновению $i$-го соединения, причем константа $k_{ij}$ берется соетственно со знаком минус или плюс. Наиболее существенно при этом, что ввиэффективного перемешивания концентрации $c_i$ по всей реакционной зоне будут аваться постоянными. В реальных случаях это условие строго никогда не выполтся. Практически достаточно, если данное условие выполняется с определенной ностью. Необходимым критерием пригодности метода является выполнение нераства:

$$\frac{\sum_j k_{ij}\, f_j\, (c_1 \ldots c_n)}{c_i} \ll \frac{D}{l^2}, \tag{2}$$

$l$ — расстояние от входа до выхода в реакционную зону и $D$, как уже упоминаь, — коэффициент перемешивания, имеющий размерность коэффициента диффузии.

Деля уравнение (1) на $W_l$, получаем

$$\frac{1}{\alpha} c_{0i} = c_i + \sum_j k_{ij} t f_j\, (c_1 \ldots c_n), \; i = 1, \ldots, n, \tag{3}$$

$\alpha = W_l/W_0$ — коэффициент расширения, изменяющийся от опыта к опыту парар $t$ равен $W/W_l$. Система алгебраических уравнений (3) может быть без особых задений разрешена относительно $c_i\,(t)$.

Сравнивая построенные согласно определенной кинетической схеме зависимости $t$) с экспериментальными кривыми, можно получить алгебраические соотношения, зывающие $k_{ij}$. Чем больше число соединений, концентрация которых определяется родуктах крекинга, тем больше таких соотношений и тем более полные сведения кно получить о механизме исследуемой реакции. В данной связи нужно указать, что

---

* Если для создания перемешивания используется кипящий слой, истинный ем реакционной зоны равен полному объему, умноженному на порозность слоя лю свободного объема).

применение газо-жидкостной хроматографии, позволяющей определять малые ко центрации различных продуктов, значительно расширяет возможности описываемо метода [6].

В случае сложных реакций, к числу которых относится радикально-цепной кр кинг, указанная система соотношений для $k_{ij}$ не является полной даже при определ нии зависимости от концентраций всех возможных стабильных соединений, содерж щихся в продуктах реакции. Это обусловливается существенным участием нестабил ных промежуточных соединений и, в частности, радикалов в общем протекании реа ции. Ввиду важной роли различных превращений, в которые вступают нестабил ные промежуточные соединения, число искомы констант значительно увеличивается. Разрешени проблемы можно получить при использовании меч ных атомов. Действительно добавление в исходн сырье соединения, совпадающего по строению промежуточным продуктом реакции, но включаю го меченые атомы, позволяет удвоить число соотн шений вида (3), не вводя новых констант, не счит констант реакций обмена. Заметим, что последни тип реакций часто оказывается несущественны Данное замечание справедливо, например, при и следовании гомогенного крекинга, в котором и пользуется углеводород, меченный $C^{14}$ или $C^{13}$.

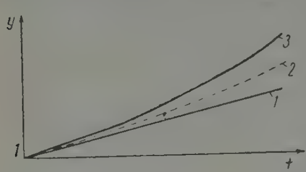



Рис. 1. Зависимость $y = f(t)$: *1* — полное перемешивание; *2* — частичное перемешивание; *3* — отсутствие перемешивания

Ввиду увеличения числа уравнений вида ( увеличивается также число зависимостей $c_i$ ( которые могут сравниваться с экспериментальными данными, в результа чего получаются дополнительные соотношения, связывающие между собой $k_{ij}$. Систе соотношений в целом, при возможности учета дополнительных данных, в значител ном числе случаев будет полной, что дает возможность определить константы скор стей элементарных процессов и, следовательно, проверить механизм реакции. При этом существенно, что при использовании радиоизотопов можно получить весьма высокую точность измерений концентрации активных продуктов.

Подобным образом мы получаем кинетический метод исследования механизма быстрой реакции с использованием меченых атомов. Наряду с отсутствием необходимости каких-либо приближений при расчете по данному методу, его существенной положительной чертой является то, что позволяет одновременно в строго одинаковых условиях изучать различные элемента ные реакции и суммарный процесс. Последнее обстоятельство позволяет существен уменьшить неоднозначность при обработке экспериментальных данных и, особенн при суждении о правильности той или иной реакционной схемы.

Рис. 2. Зависимость $y = [C_2H_6]_0/\alpha[C_2H_6]$ $= 1 + kt$: *1* — 770° С; *2* — 838° С; *3* — 890°

В качестве примера применения описанного метода можно указать проведенное а торами исследование кинетики крекинга $C_2H_6$ с применением $C^{14}$ при 800—900 [1,2] и давлении 90 *мм* рт. ст. Считая, что в изученных условиях осуществлялось и тенсивное перемешивание и крекинг протекал по первому порядку, можно в соо ветствии с (3) написать уравнение:

$$y = \frac{[C_2H_6]_0}{\alpha\,[C_2H_6]} = 1 + kt$$

и определить суммарную константу крекинга $k$.

Выполнимость условия (2) была проверена экспериментально следующим образ Экспериментальная зависимость $y = f(t)$ при полном перемешивании в реакторе долж давать прямую линию, в то время как при частичном перемешивании или полном отсу ствии его должны получаться некоторые кривые (рис. 1).

Полученные фактически закономерности $y = f(t)$ (рис. 2) во всех случаях предста ляли прямые линии. Это свидетельствует о том, что для всех реакций с константа скорости $k_n \leqslant k$ действительно выполнялось условие (2), и перемешивание было дост точным для пригодности формул полного перемешивания.

Использование описанного метода расчета позволило определить непосредствен в условиях крекинга, наряду с суммарной константой скорости крекинга, констан скорости целого ряда элементарных процессов — реакций рекомбинаций радикал распада $C_2H_5$ на H и $C_2H_4$, распада $C_2H_6$ на метильные радикалы, реакции отрыва р дикалами H-атома от углеводородных молекул и т. д. [1].

Поступила
10.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский, В. Б. Титов, Докл. АН СССР, 117, 1013, 1957.
2. А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский, В. Б. Титов, Докл. АН СССР, 116, 789, 1957.
3. М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, 28, 1235, 1954.
4. В. В. Воеводский, Г. К. Лавровская, Р. Е. Мардалейшвили, Докл. АН СССР, 81, 215, 1951.
5. К. П. Лавровский, А. Л. Розенталь, Тр. Института нефти, 8, 94, 1956.
6. А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский, Проблемы кинетики и катализа. Изотопы в катализе, Изд-во АН СССР, 9, 399, 1957; А. М. Бродский, К. П. Лавровский, Н. Н. Наймушин, В. Б. Титов, Е. Д. Филатова, Химия и технология топлива, № 3, 1959.

---

## A METHOD OF INVESTIGATING THE MECHANISM OF FAST REACTIONS IN A TURBULENT REACTOR WITH THE AID OF TRACER ATOMS

***A. M. Brodsky, R. A. Kalinenko* and *K. P. Lavrovskiĭ* *(Moscow)***

Summary

A method has been proposed for the kinetic study of rapid endothermic reactions high temperatures in a turbulent reactor, using tracer atoms. The method simplifies e mathematical treatment of results and allows one to obtain the kinetic characteristics tivation energy, rate constants) both of the over-all process as well as of its elementary ges, in a single series of runs.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# К ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОМУ ЭФФУЗИОННОМУ МЕТОДУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

*С. П. Детков*

Дифференциальный эффузионный метод отличается от интегрального тем, что н мишени конденсируется только часть молекулярного потока, выходящего из отверсти эффузионной камеры. С применением радиоактивных изотопов при определении давле ния пара малолетучих веществ метод получил наибольшее распространение.

Высокая точность метода сочетается с относительно высокой производительностью Известно, что на результаты измерений давления пара эффузионным методом большо влияние оказывает толщина краев отверстия камеры, в связи с чем для интегрального метода используется поправка в виде так называемого фактора вероятности [1] Для дифференциального метода подобный поправочный коэффициент еще не найде в удобной форме. В настоящей работе предлагается его выражение при цилиндрическом отверстии в камере и некоторых других условиях.

Обычно поправочный коэффициент подсчитывается по формуле

$$k = \frac{D_{\text{к}}^2}{D_{\text{к}}^2 + l^2} = \sin^2 \theta_0, \qquad (1$$

где $D_{\text{к}}$ — диаметр коллиматора, ограничивающего молекулярный пучок; $l$ — расстояни от отверстия эффузионной камеры до коллиматора; $\theta$ — угол между осью симметри и направлением от отверстия камеры до края коллиматора.

Поправочный коэффициент формулируется как вероятность преодоления моле кулой пути из камеры к мишени без возвращения в камеру.

Формула (1) дает точные значения к для вычислений давления насыщенного пара пр условиях:

1) пар в камере насыщен;

2) толщина стенок отверстия в камере бесконечно малая;

3) отверстие является точечным источником молекул, т. е. отношение диаметр отверстия камеры к величине $l$ пренебрежимо малое;

4) молекулы в потоке не испытывают столкновений между собой и с молекулам остаточных газов;

5) коллимационное отверстие круглое и концентрическое отверстию камеры

Целью нашей работы является вывод выражения поправочного коэффициента справедливого без соблюдения условия 2), если отверстие в камере цилиндрическое

Часть молекул, падающих из камеры на стенки отверстия, отражается обратно в ка меру. Это достаточно точно учитывается фактором вероятности $W$ в интегральном методе.

Произведение $W \sin^2\theta_0$, казалось бы, дает интересующий нас поправочный ко эффициент с учетом толщины стенок отверстия, однако, вследствие нарушения закона косинусов распределения молекул по направлениям при выходе из отверстия, это значение окажется лишь грубо приближенным.

Впервые распределение молекул по направлениям при их выходе из цилиндриче ской трубки изучал Клаузинг [2]. Он нашел достаточно точный закон распределения М. Корсунский и А. С. Векшинский [3] получили приближенные выражения для распределения плотности молекулярного потока по направлениям и проверили их экспериментально. Все авторы нашли, что поток относительно уплотняется в цен тре. Стало быть, произведение $W \sin^2 \theta_0$ дает заниженный коэффициент.

Поправочный коэффициент находится интегрированием выражения закона рас пределения молекул по направлениям, найденного впервые Клаузингом, в предполо жении, что отверстие камеры является точечным. Закон распределения выводится иначе и записывается в виде зависимости силы излучения отверстия камеры от угла между осью симметрии и направлением излучения.

Обозначения: $x$ — ось координат, направленная по оси симметрии от верхнего ос нования к нижнему основанию отверстия; начало оси на пересечении с верхним осно ванием отверстия; $h$ и $d$ — высота и диаметр отверстия; $\nu_0$— поверхностная плотность молекул, входящих в отверстие через нижнее основание; $\nu_0$— плотность молекул, до бавочная до плотности $\nu_0$ для точек боковой поверхности.

Если бы для всех точек боковой поверхности обеспечивалась плотность падаю-го молекулярного потока $\nu_0$, из отверстия вышел бы поток, равный потоку, вхо-шему в отверстие через нижнее основание, с распределением по направлениям, ределенным законом косинусов. В действительности плотность падающего на боко-ю поверхность потока $\nu_0$ не достигает величины $\nu$, в связи с чем поправочный коэф-щиент (1) будет меньше на величину, связанную с потоком плотностью $\nu$.

Из предыдущей работы [4] используется выражение

$$\nu = \nu_0 \left( D - B\frac{x}{d} \right), \tag{2}$$

е $D = 0{,}5\,(1 + B\varkappa)$, $\varkappa = h/d$,

$$B = \frac{4 + 3\varkappa_0^2}{6\varkappa_0 + 4\varkappa_0^3 + 4\sqrt{(1+\varkappa_0^2)^3}}, \quad \varkappa_0 = 0{,}5\varkappa.$$

Сила излучения отверстия равна разности сил излучений верхнего основания с отностью излучения $\nu_0$ и боковой поверхности с плотностью излучения $\nu$:

$$I = I_{\text{осн}} - I_{\text{бок}},$$

е

$$I_{\text{осн}} = \frac{\nu_0}{\pi}\frac{\pi d^2}{4}\cos\theta. \tag{3}$$

Величина $I_{\text{бок}}$ определяется интегрированием силы излучения в направлении емента боковой поверхности $df$

$$dI_{\text{бок}} = \frac{\nu}{\pi}\cos\alpha\, df,$$

е

$$df = 0{,}5d \cdot d\beta\, dx,$$

— угол между направлением излучения и осью $x$; $\alpha$ — угол между направлением лучения и нормалью к элементу $df$; $d\beta$ — центральный угол, под которым виден емент $df$ с ближайшей точки на оси $x$.

Ось для отсчетов углов $\beta$ выбирается так, чтобы она была параллельной проек-и направления излучения на плоскость, нормальную оси $x$.

Легко показать, что $\cos\alpha = \cos\beta\,\sin\theta$.

Интегральное уравнение записывается в удобном виде:

$$I_{\text{бок}} = \frac{\nu}{\pi}\sin\theta \int_0 \int_0^{\beta_0} \cos\beta\, dx\, d\beta. \tag{4}$$

Предельный угол интегрирования $\beta_0$ определяется по углу $\theta$, когда линия — правление излучения коснется края отверстия. При этом

$$\sin\beta_0 = \sqrt{1 - \varkappa^2 \operatorname{tg}^2\theta}.$$

рхний предел переменной $x$ равен высоте $h$, если $\varkappa < 1/\operatorname{tg}\theta$, и $d/\operatorname{tg}\theta$, если $\geqslant 1/\operatorname{tg}\theta$.

Получаются два решения интеграла (4), которые вошли в развернутые выраже-ия (3):

1) при $\varkappa < 1/\operatorname{tg}\theta$

$$I = \frac{\nu_0 d^2}{4}\cos\theta \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} D \left(\arcsin[\varkappa \operatorname{tg}\theta] + \varkappa \operatorname{tg}\theta \sqrt{1 - \varkappa^2\operatorname{tg}^2\theta}\right) + \frac{4}{3\pi} B\, \frac{1 - (\sqrt{1-\varkappa^2\operatorname{tg}^2\theta})^3}{\operatorname{tg}\theta} \right\}, \tag{5}$$

2) при $\varkappa \geqslant 1/\operatorname{tg}\theta$

$$I = \frac{\nu_0 d^2}{4}\cos\theta \left[ 1 - D + \frac{4}{3\pi} BC \operatorname{tg}\theta \right]. \tag{6}$$

Молекулярный поток, входящий в круглое концентрическое коллимационное о-верстие, измеряемое телесным углом $\Omega$, запишется в виде интегралов:

$$\int_0^{\Omega} I d\Omega = 2\pi \int_0^{\theta_0} I \sin\theta \, d\theta.$$

Искомый поправочный коэффициент определяется отношением этого потока к п-току, входящему в отверстие через нижнее основание

$$K = \frac{2\pi \int_0^{\theta_0} I \sin\theta \, d\theta}{\nu_0 \frac{\pi d^2}{4}} = \frac{2}{\nu_0 d^2} \int_0^{\theta_0} I \sin\theta \, d\theta.$$

Соответственно уравнениям (5) и (6) получаются решения:

1) Для $\varkappa < 1 / \operatorname{tg}\theta_0$

$$K_1 = \sin^2\theta_0 - \frac{4}{\pi}\left\{\arcsin(k\sin\theta_0)\left[\varkappa k D + \frac{1}{3} Bk(1-2\varkappa^2)\right] - \sin\theta_0 \Delta x\left(\frac{D\varkappa}{2} - \frac{Bk^2}{3}\right) - \right.$$

$$\left. - \arcsin(\varkappa \operatorname{tg}\theta_0)\left[\left(\frac{\cos^2\theta_0}{2} + \varkappa^2\right) D - \frac{2}{3} B\varkappa^3\right] - \frac{B}{3}\left(\theta_0 + \frac{\sin 2\theta_0}{2}\right)\right\}, \quad (…$$

где

$$\Delta x = \sqrt{1 - k^2 \sin^2\theta_0}, \quad k^2 = 1 + \varkappa^2.$$

2) Для $\varkappa \geqslant 1 / \operatorname{tg}\theta_0$, $K_2 = K_1^0 + \Pi$, где $K_1^0 = K_1$ при $\varkappa = 1 / \operatorname{tg}\theta_0$,

$$\Pi = (\cos^2\theta_1 - \cos^2\theta_0)(1 - D) + \frac{4B}{3\pi}\left(\theta_0 - \theta_1 + \frac{\sin^2 2\theta_0 - \sin 2\theta_1}{2}\right),$$

$$\theta_1 = \operatorname{arc\,tg} 1/\varkappa,$$

$K_1$ и $K_2$ — поправочные коэффициенты соответственно случаям 1 и 2.

Если определить $K_2^0$, т. е. долю потока, входящего в отверстие, распростран-ющуюся по всем направлениям при выходе из отверстия, получится выражение дл- фактора вероятности

$$K_2^0 = W = \frac{1+\varphi}{2} + \frac{B}{3}\left[2 - 2\sqrt{1+\varkappa^2} - 0{,}5\varkappa(\varphi - 1)\right],$$

где

$$\varphi = (\varkappa - \sqrt{1+\varkappa^2})^2.$$

Для дифференциального эффузионного метода определения давления пара имее- значение, пожалуй, только выражение (7), когда $\varkappa < 1/\operatorname{tg}\theta$.

В таблице приведены расчеты поправочного коэффициента для шести различны- значений $\varkappa$ и углов $\theta = 15°, 30°$.

| $\varkappa$ | $B$ | $W$ | $W \sin^2 15°$ | $W \sin^2 30°$ | $k_1$ при $\theta_0 = 15°$ | $k_1$ при $\theta_0 = 30°$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 1,000 000 | 1,0000 | 0,06699 | 0,25000 | 0,06699 | 0,25000 |
| 0,1 | 0,928 6271 | 0,9092 | 0,06090 | 0,22730 | 0,06569 | 0,23765 |
| 0,2 | 0,864 0374 | 0,8341 | 0,05587 | 0,20853 | 0,06462 | 0,23052 |
| 0,3 | 0,805 5642 | 0,7711 | 0,05165 | 0,19277 | 0,06347 | 0,22301 |
| 0,5 | 0,704 5749 | 0,6720 | 0,04502 | 0,16800 | 0,06192 | 0,21127 |
| 1,0 | 0,522 5425 | 0,5136 | 0,03440 | 0,12840 | 0,05952 | 0,19370 |

В столбцах 4 и 5 записаны значения $W \sin^2 \theta_0$.

Как видно, пренебрежение влиянием толщины отверстия в камере приводит к значительным погрешностям. Например, ошибка при $\varkappa = 0{,}1$ и $\theta_0 = 15°$ равна 1,94%, при $\varkappa = 1{,}0$ и $\theta_0 = 30°$ — 4,94%.

Действительные значения поправочных коэффициентов резко отличаются от грубо приближенных значений ($W \sin^2\theta_0$), так что пренебрежение отклонениями от закона косинусов распределения молекул недопустимо, особенно при малых углах $\theta_0$.

Уральский электромеханический
институт инженеров
железнодорожного транспорта

Поступила
20.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Детков, Ж. физ. химии, 31, 2367, 1957.
2. P. Clausing, Z. Phys. 66, 471, 1930.
3. M. Korsunsky a. S. Vekshinsky, J. of Physics, 9, 399, 1945.

---

## ON THE DIFFERENTIAL EFFUSION METHOD OF DETERMINING VAPOR PRESSURE

*S. P. Detkov (Sverdlovsk)*

Summary

An expression has been derived for the correction factor in vapor pressure calculations from data obtained by the differential effusion method. The factor takes account the effect of the wall thickness of the cylindrical orifice in the effusion chamber.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УРАВНОВЕШИВАНИЯ ПЛАСТИНКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛУКОЛЛОИДНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ МЕДЛЕННОМ УСТАНОВЛЕНИИ РАВНОВЕСИЯ

*К. В. Зотова и А. А. Трапезников*

Целью поставленной работы являлось изучение кинетики изменения поверхностного натяжения $\sigma$ и соответственно скорости установления адсорбционного равновесия на границе раздела раствор — воздух в растворах различных поверхностно-активных веществ полуколлоидного типа в широком интервале концентраций.

Для аналогичных целей ранее применяли метод измерения поверхностного натяжения $\sigma$ по наибольшему давлению пузырьков [1,2] или метод висячей капли [3—5]. Однако эти методы не всегда достаточно удобны или из-за трудности очень длительного образования новой поверхности, или из-за трудоемкости метода и недостаточной точности измерений малых изменений $\sigma$ в конце кривой кинетики.

В нашей работе был применен метод уравновешивания пластинки (метод Вильгельми), имеющий в этом отношении ряд преимуществ (при условии полной смачиваемости пластинки) и очень удобный для исследования растворов медленно адсорбирующихся веществ. В качестве весов была применена кварцевая спираль с отсчетным микроскопом, подобно примененным к монослоям нерастворимых веществ [6].

Несмотря на то, что метод пластинки (с другими весами) применялся рядом авторов [7] к измерению поверхностного натяжения в растворах, возможность применения нашей методики измерения к растворам поверхностно-активных веществ требовало специальной проверки.

## Экспериментальная часть

Метод основан на уравновешивании силы втягивания жидкостью тонкой пластинки (покровное стекло размером $20 \times 20 \times 0{,}1$ *мм*, края которого специально отполировывались для обеспечения строго прямоугольного периметра). Исследуемый раствор наливается в чашку, которая помещается на подъемный столик. Пластинка, тщательно вымытая и высушенная (иногда для лучшего смачивания с оставленной тончайшей смачивающей пленкой воды), подвешивается на кварцевую спираль, на крючок которой наводится начальное деление шкалы окулярмикрометра отсчетного микроскопа. Уровень раствора подводится к нижнему краю пластинки до соприкосновения, при котором пластинка быстро втягивается в жидкость и спираль удлиняется. Глубина погружения пластинки зависит (при полном смачивании пластинки) от величины $\sigma$ и гидростатической силы, выталкивающей пластинку. При медленной адсорбции и изменении $\sigma$ во времени (обычно уменьшающегося) после начального быстрого втягивания пластинки, вследствие высокого значения $\sigma$, наступает уменьшение $\sigma$ и пластинка вытягивается из жидкости. Положение пластинки и удлинение пружинки в каждый момент времени фиксируется через отсчетный микроскоп. Автоматическое уравновешивание силы втягивания пластинки жидкостью позволяет проследить кинетику процесса непрерывно и сколь-угодно долго, т. е. достичь истинно равновесных значений $\sigma$.

Значение $\sigma$ определяется по формуле:

$$\sigma = \frac{\Delta L g\,(G + n\rho l w)}{2\,(t + w)} = k\Delta L$$

где $\Delta L$ — удлинение пружинки, $g$ — ускорение силы тяжести; $G$ — коэффициент упругости пружинки, *г/см*, определяемый из градуировочной кривой; $\rho$ — плотность раствора; $n$ — цена деления шкалы окулярмикрометра в сантиметрах; $t$ и $w$ — толщина и ширина пластинки в сантиметрах.

Для водных растворов малых концентраций плотность можно считать практически не отличающейся от плотности воды, поскольку влияние малых изменений гидростатической поправки лежит за пределами чувствительности метода.

Воспроизводимость результатов проверялась с пластинками различной толщины и при повторных измерениях на растворах различной концентрации $c$.

Результаты приведены в табл. 1 и 2. Как видно из таблиц, расхождение между па- лельными измерениями σ, даже в случае растворов, подверженных медленному ановлению равновесного значения σ, не превышает 1,0% и во многих случаях лежит пределах 0,5%.

В некоторых малоконцентрированных растворах наблюдается плохая смачи- мость пластинки, приводящая к сильной невоспроизводимости результатов. тих случаях до начала выталкивания пластинки, обусловленного кинетикой умень- ния σ раствора, наблюдается медленное втягивание пластинки в раствор вследствие

Таблица 1

**Воспроизводимость равновесных значений σ**

| Исследуемое вещество | Концентрация раствора, % | Значение константы прибора, $k$ | $\sigma_{равн.}$ *дин/см* | Расхождение между параллельными измерениями, % |
|---|---|---|---|---|
| Моющее вещество № 3 | 1,0 | 0,681 | 27,78<br>27,78 | 0,00 |
| | 0,2 | 0,681 | 27,24<br>27,00 | 0,88 |
| | 0,1 | 0,681 | 26,55<br>26,44 | 0,41 |
| | 0,05 | 0,681 | 25,78<br>25,87 | 0,39 |
| Моющее вещество № 8 | 1,0 | 0,681 | 30,36<br>30,50 | 0,45 |
| | 0,5 | 0,672 | 30,97<br>30,91 | 0,19 |
| | 0,2 | 0,672 | 31,44<br>31,44 | 0,00 |
| | 0,1 | 0,672 | 27,75<br>27,82 | 0,25 |
| | 0,025 | 0,672 | 30,91<br>30,77<br>30,91 | 0,45 |

Примечание: Формулы моющих веществ № 3 и № 8 проводятся ниже.

Таблица 2

**Расхождения между равновесными значениями σ, полученными с применением пластинок различной толщины $t$**

(при очень малом изменении ширины $w = 2{,}1955$, $w = 2{,}2165$, $w = 2{,}2010$ *см*)

$t = 0{,}0165$, $t = 0{,}0085$, $t = 0{,}0125$ *см*; $k = 0{,}696$, $k = 0{,}672$, $k = 0{,}681$

| Исследуемое вещество | Концентрация раствора, % | Значение константы прибора, $k$ | $\sigma_{равн}$, *дин/см* | Расхождение между σ равн, полученных с пластинками различной толщины в % |
|---|---|---|---|---|
| Аэрозоль ОТ | 1,0 | 0,696<br>0,672 | 25,75<br>25,67 | 0,31 |
| | 0,5 | 0,696<br>0,672 | 27,07<br>26,88 | 0,71 |
| | 0,1 | 0,696<br>0,672 | 27,87<br>28,08 | 0,75 |
| Моющее вещество № 8 | 0,5 | 0,672<br>0,672<br>0,681 | 30,97<br>30,91<br>30,91 | 0,19 |
| | 0,2 | 0,672<br>0,681 | 31,44<br>31,18 | 0,86 |
| | 0,1 | 0,672<br>0,672<br>0,681 | 27,75<br>27,82<br>27,78 | 0,26 |

повышения ее смачиваемости. Так, в растворах аэрозоля ОТ при $c < 0{,}1\%$ расхо-
дения между параллельными измерениями достигают 6,0%, в то же время при $c > 0{,}1$
воспроизводимость лежит в пределах 0,5%.

Учитывая большое значение полноты смачивания при измерениях σ, пластин
перед опытом промывали горячей хромовой смесью в течение 0,5 часа. Все опыты пр
водились на бидистиллате, перегнанном над щелочным перманганатом.

При исследовании кинетики изменения σ методом уравновешивания пластин
необходимо учитывать, что измеряемая величина σ может зависеть от времени, пр
шедшего с момента образования поверхности до момента погружения в нее пластинк

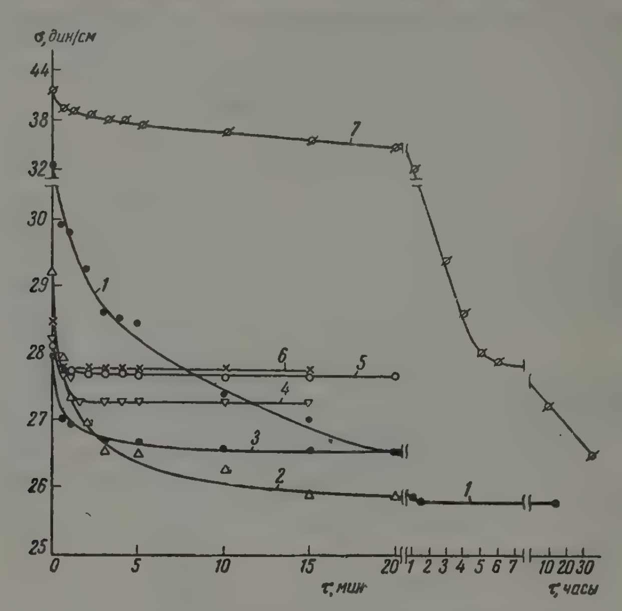



Рис. 1. Кривые σ — τ для растворов моющего вещества № 3.
$c$ = 0,01 — кривая 7; 1 — 0,025; 2—0,05; 3—0,1; 4—0,2; 5—0,5; 6—1,0

Как видно из табл. 3, это влияние сказывается при сравнении значений $\sigma_{нач.1}$, полу
ченных в момент погружения пластинки в свежеобразованную поверхность (чере
$\tau \approx 2$ сек.), и $\sigma_{нач.2}$ в поверхность через несколько минут после ее образования; расхо
ждения лежат в пределах от 1,0 до 10,0% и особенно сильно выражены в раствора
малых $c$. В то же время равновесные значения $\sigma_{равн}$ тех же растворов совпадают в пре
делах 0,3% при не слишком малых $c$.

Таблица 3

**Различие значений $\sigma_{нач}$ при погружении пластинки в свежеобразованную поверхность раствора ($\sigma_{нач.\,1}$) и в поверхность раствора через несколько минут после ее образования ($\sigma_{нач.\,2}$).**

| Исследуемое вещество | $c$, % | Значение константы прибора, $k$ | $\sigma_{нач.\,1}$, *дин/см* | $\sigma_{нач.\,2}$, *дин/см* | Расхождение в % между $\sigma_{нач.1}$ и $\sigma_{нач.\,2}$ | $\sigma_{равн.\,1}$, *дин/см* | $\sigma_{равн.\,2}$, *дин/см* | Расхождение в % между $\sigma_{равн.\,1}$ и $\sigma_{равн.2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| № 3 | 1,0 | 0,681 | 28,46 | 28,05 | 1,46 | 27,78 | 27,78 | 0,00 |
| № 8 | 0,5 | 0,672 | 32,18 | 31,44 | 2,35 | 30,97 | 30,91 | 0,19 |
| | 0,2 | 0,672 | 33,60 | 33,06 | 1,66 | 31,44 | 31,44 | 0,00 |
| | 0,1 | 0,672 | 31,65 | 30,37 | 4,24 | 27,75 | 27,82 | 0,26 |
| | 0,025 | 0,692 | 34,60 | 31,28 | 10,61 | 29,60 | 29,89 | 0,98 |

Можно было предположить, что расхождения между $\sigma_{нач.1}$ и $\sigma_{нач.2}$ будут зна-
чительно большими, чем это наблюдается. Из кривых σ (τ) (см. ниже рис. 1 — 2), сле-

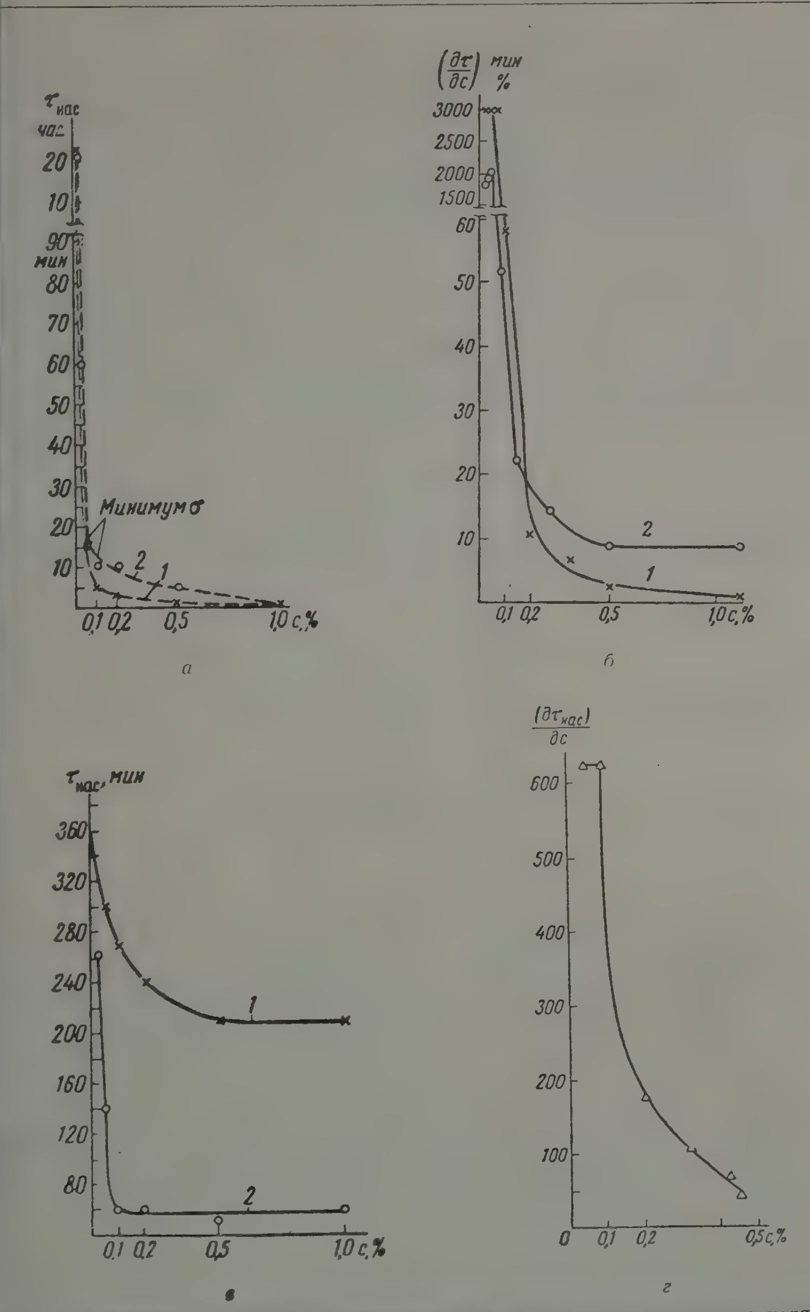



Рис. 2. *а*—зависимость времени установления равновесного поверхностного натяжения от концентрации $\tau_{нас}-c$ для моющих веществ № 3 (кривая 1) и № 8 (кривая 2); *б* — зависимость $\partial\tau_{нас}/\partial c = f(c)$ для тех же растворов; *в* — зависимость времени установления адсорбционного равновесия от концентрации $\tau_{нас}-c$ для растворов сапонинов, кривая 1 — сапонин Бекер; кривая 2 — сапонин Кальбаум; *г* — зависимость $\partial\tau_{нас}/\partial c = f(c)$ растворов сапонина Бекер

дует, что за несколько минут в растворах 0,1 и 0,2% $\sigma$ уменьшается уже 1 — 2 *дин/см*, расхождения же между $\sigma_{нач.1}$ и $\sigma_{нач.2}$ составляют всего 0,3 — 0,6 *дин/с* Это можно объяснить тем, что в момент втягивания пластинки, даже в растворе заранее постаревшей поверхностью, на мениске фактически вновь образуется св жая поверхность, $\sigma$ которой близко к $\sigma$ вполне свежей поверхности, поэтому пре варительное образование поверхности сказывается сравнительно слабо. Однако н личие сформировавшегося уже заранее адсорбционного слоя на основной части п верхности приводит к тому, что молекулы этого адсорбционного слоя вследстви быстрой двухмерной диффузии распространяются на менисковую часть поверхност сильнее понижая $\sigma_{нач}$, чем в свежей поверхности раствора. Поэтому значения $\sigma_{нач}$ все же более низкие, чем $\sigma_{нач.1}$. Различие между $\sigma_{нач.1}$ и $\sigma_{нач.2}$ особенно силь выражено в растворах наименьших концентраций, в которых значение $\sigma_{нач.2}$ намн го меньше, чем $\sigma_{нач.1}$. Отсюда можно заключить, что адсорбционный слой, дости ший известного насыщения, практически сразу распространяется на поверхность м ниска, понижая $\sigma$ до соответствующего значения. Следовательно, медленность уст новления адсорбционного равновесия в разбавленных растворах связана не с каки ми-либо затруднениями перемещения адсорбированных молекул в самом слое, с медленностью адсорбции из объема раствора.

## Обсуждение результатов

Было проведено измерение $\sigma$ в растворах двух синтетических моющих веществ принадлежащих к группе алкилбензолсульфонатов (синтезированных в лаборатори А. Д. Петрова), структурные формулы которых следующие:

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-C_6H_2(SO_3Na)-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$$

$$C_6H_4(SO_3Na)-CH_2-CH_2-CH(C_4H_9)-C_4H_9$$

моющее вещество № 3, моющее вещество № 8, а также аэрозоля ОТ, сапонинов фирмы Кальбаум и фирмы Бекер.

На рис. 1 приведены для примера кривые кинетики образования адсорбционного слоя в растворах моющего вещества № 3. Аналогичные кривые были получены для моющего вещества № 8 и для растворов сапонинов. Из этих кривых следует, что скорость изменения поверхностного натяжения $v = -(\partial\sigma/\partial\tau)_\tau$ различна для исследованных веществ и зависит от концентрации раствора. Чем выше $c$, тем быстрее устанавливается адсорбционное равновесие. В разбавленных растворах оно устанавливается крайне медленно.

Существует ряд объяснений аномально медленного достижения адсорбционного равновесия в разбавленных растворах. По мнению Александера [8], причиной медленной адсорбции является дегидратация углеводородной части адсорбирующейся молекулы. Досс [9], Уорд и Тордай [10] и другие объясняют медленный процесс адсорбции в разбавленных растворах наличием энергетического барьера, возникающего вследствие отталкивания от одноименных зарядов адсорбированных уже ионов.

Из полученных нами результатов следует, что в сильно разбавленных растворах моющих веществ № 3 и № 8 ($c = 0,01\%$) адсорбционное равновесие устанавливается в течение суток; при повышении $c$ до 0,1—1,0% время установления адсорбционного равновесия сокращается до 15,0—0,5 мин. в растворах моющего вещества № 8 и до 5,0—0,5 мин. в № 3 (рис. 2а). Из кривых $\sigma$ — $\tau$ и из кривых $\sigma$ — $c$ (рис. 3) вытекает, что вещество № 3 более поверхностно-активно, чем вещество № 8. Это согласуется с данными работы [11], в которой проводились измерения $\sigma$ методом наибольшего давления пузырьков для ряда синтетических моющих веществ, в том числе для № 3 и № 8. Однако полные кривые кинетики дают значительно более подробные данные о характере адсорбции.

Из рис. 3. видно, что на кривых $\sigma - c$ имеются ярко выраженные минимумы, которые для моющего вещества № 3 по кривой $\sigma_{равн}$ соответствуют $c = 0,03\%$ и по

...вой $\sigma_{нач}$ $c = 0,1\%$, тогда как для моющего вещества № 8 по кривым $\sigma_{нач}$ и $\sigma_{равн}$ ...имумы лежат при $c = 0,1\%$. Как известно, минимум на кривой $\sigma - c$ принято ...ывать с критической концентрацией мицеллообразования. Объяснения ...ии появления минимума на кривых $\sigma - c$, приводимые различными авторами, ...ичаются в деталях. Так, Мак-Бен и Шедловский [12], Бреди и Браун [13], Майлс ...едловский [14] полагают, что минимум на кривой $\sigma - c$ появляется лишь в том ...ае, если поверхностно-активное вещество не свободно от примесей более поверх...по-активных веществ, которые могут легко адсорбироваться при $c$ меньших кри...еской концентраций мицеллообразования и почти не адсорбируются при $c$ больших ... величины, так как происходит солюби...ация примесей мицеллами. Вследствие ...о в последнем случае $\sigma$ имеет более вы...е значение, а на кривой $\sigma - c$ появляет...минимум.

По-существу такой же вывод следует и ...данных Клайфилда и Мэтьюза [5], полу...ших для додецилсульфата натрия в при...ствии добавок хлористого кальция кривую ...инимумом в условиях равновесного поверх...тного натяжения. В то же время эти ...ры считают, что для чистого поверхно...-активного вещества минимум на кривой ...$c$ при концентрации мицеллообразования ...жет возникнуть только, но в условиях нерав...есного поверхностного натяжения. Он ис...ает при длительном старении адсорбцион...о слоя.

Из наших данных следует, что минимум ...кривых $\sigma - c$ (рис. 3) сохраняется при ис...льзовании для построения кривых $\sigma - c$ ...чений как $\sigma_{нач}$, так и $\sigma_{равн}$, причем оба ...ражены одинаково отчетливо, для моющего ...щества № 3 минимум на кривой $\sigma_{равн}$ даже ...ее яркий, чем на кривой $\sigma_{нач}$. При этом ...ращает на себя внимание сдвиг минимума в ...асть малых $c$ на кривой $\sigma_{равн}$. Очевидно, ... связано с тем, что адсорбция наиболее ...ивных компонентов при малых концентра...х идет очень медленно.

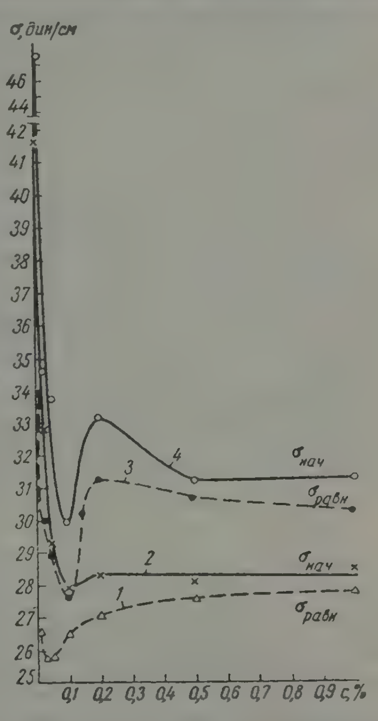


Рис. 3. Кривые $\sigma - c$ для растворов моющих веществ № 3 (кривые 1 и 2) и № 8 (кривые 3 и 4)

Измеряя поверхностное натяжение в рас...рах смачивателей, С. А. Никитина и ...Б. Таубман [15, 16] считали, что в рас...рах, в которых мицеллообразование проис...дит в узкой области концентраций, при ...центрациях больших или равных крити...кой концентрации мицеллообразования ...$\sigma_{стат} = \sigma_{динам}$ и исходя из этого предлагали ...ределять критическую концентрацию мицел...образования как точку пересечения кривых зависимости $\sigma_{стат}$ (измеряемой в тече...е 2,0 мин.) от $c$ и $\sigma_{динам}$ (измеряемой в течение 2,0 сек.) от $c$.

Из вышеописанных данных (рис. 2$a$), где показана зависимость времени дости...ния $\sigma_{равн}$ от $c$ раствора видно, что как при $c$, равной критической концентрации ...целлообразования (минимум кривой $\sigma - c$), так и при более высоких $c$, адсорбци...ное равновесие устанавливается не мгновенно, а в течение 10 мин. в случае мою...го вещества № 8 и в течение 15 мин. в случае моющего вещества № 3. Метод ...ределения критической концентрации мицеллообразования по совпадению кри...х зависимости $\sigma_{стат}$ и $\sigma_{динам}$ от $c$ нельзя считать пригодным для определения ...итической концентрации мицеллообразования в данном случае, так как $\sigma_{динам}$ ... будет равно значению $\sigma_{равн}$.

Из кривых кинетики для растворов сапонина следует, что скорость установления ...сорбционного равновесия в этих растворах значительно ниже, чем в случае указан...х выше моющих веществ. По данным, полученным методом постоянного давления ...зырьков [1, 2], адсорбционное равновесие в растворах сапонина устанавливается ...10—15 мин. Из наших измерений методом пластинки, позволяющим регистриро...ть малые изменения $\sigma$ в течение длительного времени, следует, что адсорбционное ...вновесие даже в области высоких $c$ устанавливается в течение часа и более, а в ...льно разбавленных растворах в течение суток. Интересно, что равновесные значе...я $\sigma_{равн}$ устанавливаются быстрее в растворах сапонина марки Кальбаум, обладаю-

щих весьма высокой поверхностной вязкостью, чем в растворах сапонина марки Б[е]кер, характеризующихся по нашим данным низкой поверхностной вязкостью ($\eta_s$ Кальбаума $>\eta_s$ Бекера в тысячи раз) *. Это показывает, что обычно принятые пре[д]ставления о том, что медленное установление равновесия в растворах сапонина св[я]зано с высокой поверхностной вязкостью или прочностью адсорбционных слоев не я[в]ляется справедливым в общем виде. Из кривых $\sigma$ — $c$ (рис. 4) следует, что раств[о]ры сапонина Бекера обладают большей поверхностной активностью, чем раствор[ы] сапонина Кальбаума.

Основной причиной малой скорости адсорбции следует считать поликомпонен[т]ность раствора, под которой подразумевается совокупность частиц не только разли[ч]ного строения, но и различной степени ассоциации и ионизации. Такие компоне[н]ты могут обладать различной поверхностной активностью и образовывать адсор[б]ционные слои с различными ме[]ханическими свойствами. Мала[я] скорость установления $\sigma_{равн}$ мо[]жет быть следствием разных пр[и]чин. Одной из них является, в[е]роятно, медленность десорбци[и] менее поверхностно-активных ко[м]понентов, попавших в поверхнос[т]ный слой в первые моменты адсор[б]ции. Ясно, что пока поверхност[ь] свободна на ней адсорбируютс[я] все частицы, находящиеся вблиз[и] поверхности. Далее должно идт[и] вытеснение менее активных части[ц] более активными. Вероятно, имен[]но этот процесс вытеснения я[в]ляется очень медленным. Адсор[]бированные менее активные ча[с]тицы могут образовывать связи [с] соседними более активными части[]цами и их удаление с поверхност[и] и замена новыми идет очень мед[]ленно. При более высоких $c$, осо[]бенно когда образуются мицеллы [в] объеме, состав адсорбционного слоя почти в первое же время адсорбции отвечает сос[]таву объема, так как более активные компоненты солюбилизированы мицеллами [в] объеме и попадают в поверхностный слой в малом количестве. В этом случае как [в] начале, так и в конце процесса адсорбции, адсорбционный слой состоит преимущест[]венно из менее активных компонентов.

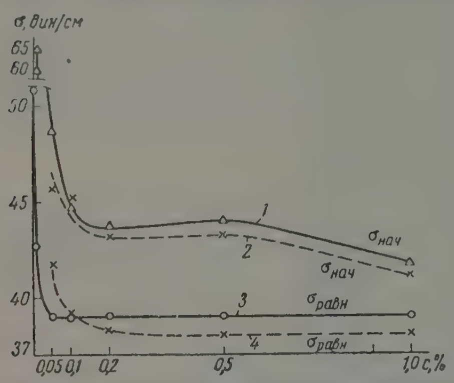



Рис. 4. Кривые $\sigma$ — $c$ для растворов сапонина марки Кальбаум (кривые 1 и 3) и Бекер (кривые 2 и 4) ($\sigma_{нач}$, и $\sigma_{равн}$)

Рассматривая снова кривые зависимости времени образования насыщенного сло[я] от концентрации раствора для моющих веществ (рис. 2а), можно заключить, что $\tau_{на[с]}$ очень сильно падает при приближении $c$ к критической концентрации мицеллооб[]разования и экстраполяция этого участка дает значение $c$, близкое к критической кон[]центрации мицеллообразования, однако $\tau_{нас}$ не снижается до значений, близких к нул[ю] и при $c$, больших этой величины, имеет значения порядка нескольких минут. В связи с этим надо считать, что динамические методы определения $\sigma$ при любых $c$ не дают стати[]ческих значений $\sigma$. Следует отметить, что в отличие от общепринятых представлени[й] при переходе через критическую концентрацию уменьшение $\tau_{нас}$ идет относительно медленнее, чем до нее. Это видно и из кривых $\partial\tau_{нас}/\partial c = f(c)$ (рис. 2б, г) как дл[я] моющих веществ, так и для сапонина. Такая зависимость объясняется тем[,] что наиболее поверхностно-активные компоненты, солюбилизируясь мицеллами, вы[]рываются из них с трудом и достигают поверхности раствора в малом количестве[;] для отрыва более активных частиц от мицеллы требуется какая-то энергия активации[.]

Это представление о трудности десорбции менее поверхностно-активных компонен[]тов как фактора, определяющего медленную кинетику достижения равновесной ад[]сорбции, находит подтверждение в наших работах по сопоставлению механически[х] свойств и состава адсорбционных слоев, образующих двухстороннюю пленку (мыль[]ную [17] или сапониновую [18, 19]) и адсорбционного слоя на поверхности раствора[.] Было установлено, что в пленку могут переходить более поверхностно-активны[е] компоненты в преимущественном количестве по сравнению с адсорбционным слое[м] на поверхности исходного раствора. Это обусловлено особыми условиями образова[]ния пленки, способствующими непрерывному обновлению поверхности и обмену по[]верхностно-активными компонентами. Вследствие того, что в неподвижной поверхно[]сти нет таких условий для быстрого обмена компонентами, состав адсорбционных сло[]ев на поверхности раствора сохраняется почти неизменным и слои продолжают со[]

* Данные по $\eta_s$ будут описаны в другом месте.

жать менее поверхностно-активные компоненты, адсорбированные в первое время
ле образования поверхности.

Отсюда следует, что скорость десорбции на неподвижной поверхности является
ь медленной, чем, очевидно, и определяется длительное установление равновес-
о значения поверхностного натяжения раствора.

## Выводы

1. Использован метод измерения поверхностного натяжения $\sigma$, основанный на урав-
ешивании пластинки (метод Вильгельми), при помощи кварцевой спирали. Дан-
метод позволяет изучать кинетику изменения $\sigma$ за длительное время и регистри-
ать незначительные изменения $\sigma$ в конечной стадии достижения истинно равно-
ных значений.

2. Исследована кинетика изменения $\sigma$ в водных растворах разных концентраций
х синтетических моющих веществ (алкилбензолсульфонатов), аэрозоля ОТ, двух
азцов сапонина.

3. Найдено, что кривые зависимости $\sigma_{равн.}$ от $c$ для растворов двух моющих веществ
ют ярко выраженный минимум в области критической концентрации мицелло-
азования. Для сапонинов отчетливых минимумов не обнаружено.

4. Обнаружено, что скорость установления адсорбционного равновесия в раство-
сапонина фирмы Кальбаум, обладающего высокой поверхностной вязкостью,
чительно выше, чем в растворах сапонина фирмы Бекер, обладающего низкой по-
хностной вязкостью, и что высокая поверхностная вязкость не определяет медлен-
установление адсорбционного равновесия.

5. Установлено, что растворы сапонина марки Бекер обладают большей поверх-
тной активностью, чем растворы сапонина марки Кальбаум, и что в обоих слу-
х равновесное значение $\sigma$ достигается за час или несколько часов.

6. Предположено, что длительное установление равновесных значений $\sigma$ в растворах
ых концентраций связано с медленностью обмена молекул с объемом раствора
сорбция — десорбция), а не с медленностью упаковки молекул в самом слое. В поли-
понентных системах наиболее медленным процессом является, вероятно, десорб-
менее поверхностно-активных веществ. Это находит косвенное подтверждение в
ных по поверхностной вязкости.

Поступила
12.I.1959

## ЛИТЕРАТУРА

А. Б. Таубман, Ж. физ. химии, 1, 563, 1930.
К. Ф. Жигач, П. А. Ребиндер, Ж. физ. химии, 13, 94, 1939.
N. K. Adam, H. L. Shute, Trans. Faraday Soc., 31, 204, 1935.
М. М. Кусаков, Н. Н. Лубман, А. Ю. Кошевник, Тр. Ин-та нефти, Изд. АН. СССР, 2, 53, 1952.
E. J. Glayfield, J. B. Matthews, Second International Congress of Surface Activity, London, I, 1957.
А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, 30, 319, 1941; Ж. физ. химии, 19, 228, 1945; Докторская диссертация ИФХ АН СССР, 1955.
R. Ruyssen a. R. Loos, J. Colloid Sci., 2, 429, 1947.
A. E. Alexander, Trans. Faraday Soc., 37, 1, 1941.
K. S. Doss, Kolloid-Z., 84, 138, 1938; 86, 205, 1938.
Ward, Tordai, J. Chem. Phys., 14, 453, 1946.
Ф. В. Неволин, Маслобойная и жировая промышленность, № 8, 1958.
J. W. McBain, L. Shedlovsky, Ann. N J. Acad. Sci., 46, 427, 1946.
А. Бреди, А. Браун, Мономолекулярные слои, ИИЛ, Москва, 1956.
G. D. Miles, L. Shedlovsky, J. Phys. Chem., 48. 57, 1944.
С. А. Никитина, А. Б. Таубман, Докл. АН СССР, 116, 1957.
С. А. Никитина, Кандидатская диссертация, ИФХ АН СССР, 1958.
А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 19, 252, 1957.
К. В. Зотова, А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, 117, 833, 1957.
A. A. Trapeznikow, Second International Congress of Surface Activity, London, I, 242, 1957.
Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Москва, 1947.

## APPLICATION OF THE PLATE EQUILIBRATION (WILHELMY) METHOD F STUDYING THE SURFACE TENSION OF SOLUTIONS OF SEMI-COLLOIDAL SUBSTANCES DURING SLOW EQUILIBRATION

***K. V. Zotova* and *A. A. Trapeznikov (Moscow)***


S u m m a r y

The kinetics of change in $\sigma$ of aqueous solutions of two synthetic detergents (a benzene sulfonates), the aerosol OT and of two specimens of saponin, of various co trations have been studied with the aid of the plate equilibrating method (method of helmy) and with the aid of a quartz helical spring. The curves depicting the d dence of $\sigma_{equilib.}$ upon $c$ for the solutions of the two detergents have a clearly expr minimum in the region of the c. c. m. No definite minimum was revealed fo saponins.

The rate of adsorption equilibration in solutions of saponin from Kahlbaum, sessing high surface viscosity has been found to be considerably higher than that Baker, possessing low surface viscosity. High surface viscosity has been shown n be a determining factor in the slow equilibration.

Saponin solutions of the Baker label have been found to possess h surface activity than those of Kahlbaum and in both cases the equilibrium is attained within an hour or a few hours.

The prolonged establishment of equilibrium $\sigma$ values in solutions of low conce tion has been assumed to be associated with the slow exchange of molecules with the of the solution (adsorption-desorption) rather than with slow packing of the mole in the layer itself. In polycomponent systems the slowest process is probably the de tion of less surface active substances. This finds indirect confirmation in the data on face viscosity.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 1

# ОЗОНАТОРЫ ИЗ ПЛАСТМАСС

*Ю. В. Филиппов и Ю. Н. Житнев*

В существующих конструкциях озонаторов в качестве диэлектрического слоя [используется] стекло. Однако оно является плохим конструктивным материалом, [поэто]му озонаторы с использованием стекла в качестве диэлектрика очень сложны [и нес]овершенны. Трудность герметического сопряжения стекла с металлом приводит [к не]возможности создания конструкций озонаторов, в которых достигается доста[точно] надежное охлаждение диэлектрика, которое особенно важно для озонаторов [боль]шой производительности, работающих на повышенных (звуковых) частотах. [Низк]очастотные озонаторы со стеклянными диэлектриками требуют для своего изго[товле]ния большого количества дорогостоящих и дефицитных цветных металлов (ла[тунь,] алюминий), нержавеющей стали. Расход этих материалов может характери[зовать]ься весом озонатора, отнесенным к производительности озонатора. В лучших

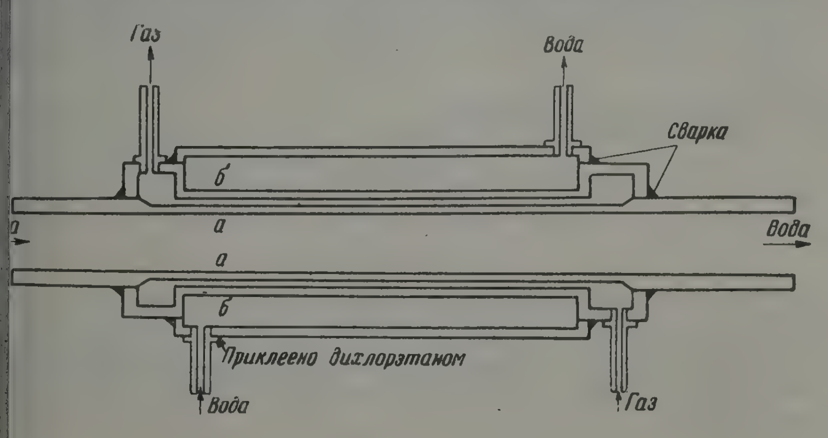



Рис. 1

[образ]цах низкочастотных озонаторов их вес достигает 500 *кг* на 1 *кг* озона в час. Эти [недос]татки могут быть устранены в предложенных нами озонаторах, изготовленных [из п]олимерных материалов (винипласт, материал СНП, фторпласт-3, фторпласт-4 [и др.]) и не требующих для своего приготовления никаких других материалов кроме [плас]тмасс.

[Г]лавным преимуществом полимерных материалов в изготовлении озонаторов явля[ются] их конструктивность, легкость и разнообразие их технологической обработки. [Возм]ожность изменения свойств полимеров в нужном направлении, например, путем [введ]ения специальных наполнителей, делает их применение для изготовления озо[нато]ров еще более перспективным. Применение полимерных материалов позволяет [легк]о осуществить производство надежных и совершенных конструкций озонаторов [с эф]фективным охлаждением электродов, работающих на повышенных частотах и, [след]овательно, обладающих высокой производительностью, в десятки раз превышаю[щей] производительность существующих конструкций озонаторов.

В качестве примера использования полимерных материалов для создания озо[нато]ров нами был изготовлен и испытан элемент озонатора из винипласта. Вини[плас]т легко подвергается многим видам технологической обработки. С другой сторо[ны,] он удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диэлектрикам в озонато[рах:] высокая электрическая прочность (15—35 kV/*мм*), достаточная диэлектрическая [прон]ицаемость ($\varepsilon = 4$), химическая стойкость к озону и разряду.

Испытанный нами элемент озонатора был изготовлен целиком из вин Озонатор представляет собой три коаксиально расположенных винип трубки (рис. 1). Разряд происходит между внешней поверхностью центральн ки(*а*) и внутренней поверхностью второй от центра трубки (*б*). Охлаждающая э вода проходит внутри центральной т в полости между наружной и средне ками. Вода одновременно является проводящей средой. Разрядный про составлял 1,05 *мм*. Озонатор испыт течение 100 час. при напряжении 8 стоте 1500 *пер./сек.*, температуре ох щей воды 20°С и давлении кислорода рт. ст. Сила тока равнялась 6,5 m ность 14 W.

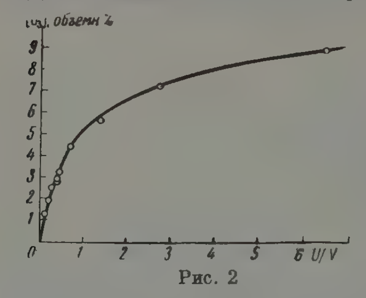


Рис. 2

Испытания показали надежную чивую работу озонатора. После 100 боты поверхность электродов не пр сколько-нибудь существенных изм Произошло лишь небольшое рас обычно наблюдающееся и у других лов (стекло, алюминий). На рис. 2 приведена кинетическая кривая з сти концентрации озона от фактора удельной энергии (отношение мощн натора к скорости потока газа). Концентрация озона может достигать 9 об Энергетический выход также достаточно высок — более 200 *г* озона на 1 низких концентрациях озона.

Таким образом, эффективность работы озонатора из винипласта не ниж тивности работы лучших образцов цельностеклянных озонаторов. С другой озонатор из винипласта прост в изготовлении, прочнее и легче стеклянн показывает расчет, вес промышленного озонатора из винипласта должен бы 50 *кг* на 1 *кг* озона в час, т. е. в 10 раз меньше, чем у существующих констр металла.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Посту
16.IX.

---

## PLASTIC OZONIZERS

***Yu. V. Filippov*** and ***Yu. N. Zhitnev*** *(Moscow)*

Summary

Vinyplast may be used with advantage in the construction of ozonizers. An made by the authors from vinyplast was not inferior to the best types of c made of glass.

XXXIV 1960 № 1

## ДИСКУССИЯ

# ЩЕ РАЗ О ПРИБЛИЖЕННОМ УРАВНЕНИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

*Ю. С. Варшавский, А. Я. Кипнис и А. Б. Шейнин*

В связи с опубликованием М. А. Решетниковым ответа [1] на нашу критику [2] ) статьи [3] мы вынуждены сделать несколько замечаний.

Основное содержание нашей заметки [2] состояло в указании, что приближенное авнение ван-дер-Ваальса *:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = \frac{x'' - x'}{x'(1-x')}, \tag{1}$$

иложимо лишь к идеальным и бесконечно разбавленным растворам. Этот оспариваей М. А. Решетниковым факт в действительности является бесспорным. Не повтоя здесь приведенного в [2] термодинамического доказательства, заметим лишь, что частном случае, когда один из компонентов нелетуч ($x'' = 1$), интегрирование (1) с учем того, что при $x' = 1$ $p = p_0$, без каких-либо дополнительных допущений придит к закону Рауля:

$$p = p_0 x'. \tag{2}$$

Таким образом точка зрения М. А. Решетникова приводит к нелепому выводу приложимости закона Рауля к любым растворам, содержащим нелетучий компонт, независимо от их природы и концентрации.

Возражения М. А. Решетникова против приведенного в [2] вывода уравнения (1), евидно, основаны на недоразумении. В самом деле, если $v'' \gg v'$, то и подавно

$$v'' \gg (x'' - x')\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)'_{p,T}, \tag{3}$$

к как правая часть неравенства (3), равная $(x'' - x')(v_2' - v_1')$, еще меньше, чем Таким образом уравнение (5) нашей заметки [2] действительно является вполне обим по отношению к свойствам жидкой фазы и ограничено лишь требованием удаленсти состояния системы от критического.

Как было показано в [2], ошибка, допущенная М. А. Решетниковым при выводе авнения (1), состоит в произвольном предположении, будто из равенства сумм:

$$x'\bar{p}_1 + (1 - x')\bar{p}_2 = p$$

$$p_1 + p_2 = p,$$

едует попарное равенство слагаемых:

$$p_1 = x'\bar{p}_1 \quad \text{и} \quad p_2 = (1 - x')\bar{p}_2.$$

Этот пункт нашей критики М. А. Решетников вообще оставил без ответа.

Из сказанного должно быть ясно, что приближенное уравнение ван-дер-Вааль- (1) не имеет той степени общности, которую ему пытался приписать М. А. Решетков.

Поступила
30.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

М. А. Решетников, Ж физ. химии, 32, 945, 1958.
Ю. С. Варшавский, А. Я. Кипнис и А. Б. Шейнин, Ж. физ. химии, 31, 1166, 1957.
М. А. Решетников, Докл. АН СССР, 68, 531, 1949.

* Обозначения: $p$ — общее давление, $p_0$ — давление пара чистого 1-го компонта, $x$ — его молярная доля, $v$ — молярный объем фазы, $v_1$ и $v_2$ — парциальные лярные объемы компонентов, индексы ′ и ″ означают раствор и пар, соответственно.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ РАСТВОР — ПАР ПО ВАН-ДЕР-ВААЛЬСУ И ПО ЛЬЮИСУ

*М. А. Решетников*

Приближенное уравнение * ван-дер-Ваальса

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = \frac{x'' - x'}{x'(1-x')} \quad (1^*)$$

получено им из упрощенного уравнения для изотермического равновесия сосуществующих разбавленных фаз ([1] стр. 226 уравнение (4а)) и названо уравнением упругости пара разбавленного раствора ([1] стр. 227).

В [2], а также и в [3] нами было получено аналогичное уравнение, но при $v'$, $T = \text{const}$, которое по условиям вывода должно быть справедливо для всех концентраций двойных систем из летучих компонентов.

Ю. С. Варшавский, А. Я. Кипнис и А. Б. Шейнин [4, 5] не согласны ни с нами, ни с ван-дер-Ваальсом. Эти авторы утверждают, что уравнение (1*), а также и аналогичное ему наше уравнение «справедливо только для идеальных и бесконечно разбавленных растворов» [4, 5]. Но, если следуя Льюису [6], за которым следуют и авторы, принять, что для идеальных систем справедливы условия: $(\partial f_1 / \partial x')_{p,T} = 0$ и $pv'' = RT$, то из полного уравнения для изотермического равновесия фаз [3]:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = \frac{x'' - x'}{x'(1-x')}\left\{\frac{RT\left[1 + x'\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x'}\right)_{p,T}\right]}{v'' - v' - (x'' - x')\left(\frac{\partial v'}{\partial x'}\right)_{p,T}}\right\}, \quad (2)$$

получаем:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = \frac{x'' - x'}{x'(1-x')}\left[\frac{RT}{RT - pv' - p(x'' - x')\left(\frac{\partial v'}{\partial x'}\right)_{p,T}}\right]. \quad (3)$$

Нетрудно убедиться, что уравнение (1*) можно получить из (3) только в том случае, если $v' = 0$, т. е., если признать, что в двойной идеальной по Льюису системе объем жидкой фазы равен нулю, а следовательно, и $(\partial v'/\partial x')_{p,T} = 0$.

Нами уже было показано [3], что к тому же самому результату приводит полученная Ю. С. Варшавским, А. Я. Кипнисом и А. Б. Шейниным «новая форма уравнения ван-дер-Ваальса для изотермического равновесия между жидкостью и паром» ([4] уравнение (5)), которая получается из (2), принимая: $pv'' = RT$ и $v' = 0$:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = \frac{x'' - x'}{x'(1-x')}\left[1 + x'\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x'}\right)_{p,T}\right]. \quad (4^*)$$

На «недоразумении» основаны не возражения М. А. Решетникова против вывода этого уравнения, а сам вывод, при котором авторы пренебрегают объемным свойством жидкой фазы двойной системы из летучих компонентов. Ссылка авторов на то, что выведенное ими уравнение (4*) «ограничено лишь требованием удаленности состояния

---

* Обозначения: $p$, $p_i$, $\bar{p}_i$ — соответственно, общее, парциальное и молярно-парциальное давление, $p_i^0$ — давление насыщенного пара исходного компонента, $x$ — мольная доля первого компонента, $v$ — мольный объем, $f_i$ — коэффициент активности Льюиса, $\bar{\varphi}_i$ — молярная парциальная изохорно-изотермическая свободная энергия, $T$ — температура. Индексы ′ и ″ означают соответственно жидкую и газовую фазу, * — звездочка при номере уравнения означает уравнение из статьи авторов [4].

стемы от критического» $v'' \gg v'$ и т. д. [5], не лежит в основе вывода и ни в какой стени не оправдывает их утверждения, что «уравнение (4*) нашей статьи [4] действительно является вполне общим по отношению к свойствам жидкой фазы» [5].

В работе [4] авторы пользуются определениями Льюиса [6]

$$p_1 = x''p = x'p_1^0 f_1 \quad \text{и} \quad p_2 = (1 - x'')\, p = (1 - x')\, p_2^0 f_2, \tag{5*}$$

верждая вслед за Льюисом, что величины $f_i$ подчинены соотношению Гиббса — югема для коэффициентов активности

$$x' \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x'}\right)_{p,\,T} + (1 - x') \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x'}\right)_{p,\,T} = 0. \tag{6*}$$

Легко видеть, что в этом случае область применения соотношений (5*) ограниза только такими системами, состав газовой фазы которых равен составу жидкой зы ($x'' = x'$).

Действительно, подставляя в (6*) значения $f_i$ из (5*)

$$f_1 = \frac{x''p}{x'p_1^0} \quad \text{и} \quad f_2 = \frac{(1 - x'')\, p}{(1 - x')\, p_2^0}, \tag{7}$$

лучаем:

$$\frac{x' - x''}{x''(1 - x'')} \left(\frac{\partial x''}{\partial x'}\right)_{p,\,T} = 0. \tag{8}$$

Так как $(\partial x'' / \partial x')_{p,\,T} \neq 0$ в системах, удовлетворяющих условию $p,\ T = \text{const}$, очевидно, (8) справедливо только при $x'' = x'$, а следовательно, и $(\partial \ln f_i / \partial x')_{p,\,T}$ егда равны нулю.

Как известно, этому условию удовлетворяет смесь стереоизомеров, давление ра которой не зависит от ее состава.

Следует заметить, что полученный результат является вполне естественным, посольку уравнение Гиббса — Дюгема применимо только к изобарно-изотермическим ловиям. Поэтому применение коэффициентов активности совместно с уравнением Гибса — Дюгема к системам, в которых давление пара является функцией состава: $p = f(x')$ и $x'' \neq x'$ лишено смысла.

Этот вывод нисколько не противоречит широко известному факту вычисления кофициентов активности по соотношениям, аналогичным уравнению Гиббса — Дюма. Действительно, ван-дер-Ваальсом ([1], т. 2, стр. 72) приближенно было получено авнение Дюгема — Маргулеса *:

$$x' \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x'}\right)_{T} + (1 - x') \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x'}\right)_{T} = 0,$$

которого, пользуясь соотношениями Льюиса, легко получить

$$x' \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x'}\right)_{T} + (1 - x') \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x'}\right)_{T} = 0. \tag{9}$$

Нельзя не замечать принципиальной разницы в уравнениях (6*) и (9). Если для актических расчетов оба эти уравнения и равноценны, то термодинамический смысл все же совершенно различен. В отличие от (6*), уравнение (9) справедливо для стем, в которых $p = f(x')$ и $x'' \neq x'$.

Здесь уместно отметить, что последовательное применение утверждений Льюиса изотермическому равновесию раствор — пар приводит к некоторым интересным зультатам. Действительно, помимо вывода уравнения (2) и (3) возможен и следуюий вывод:

Из (5*) в соответствии с законом Дальтона имеем:

$$p = x'p_1^0 f_1 + (1 - x')\, p_2^0 f_2.$$

куда, дифференцируя при $T = \text{const}$ и учитывая (9) и (7), получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = (p_1^0 f_1 - p_2^0 f_2) \left[1 + x' \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x'}\right)_T\right] = \frac{(x'' - x')\, p}{x'(1 - x')} \left[1 + x' \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x'}\right)_T\right]. \tag{10}$$

---

* В литературе часто приписывают уравнению Дюгема — Маргулеса условие: $T = \text{const}$, например, Льюис ([6], стр. 155) и другие. Запись уравнения Дюгема — ргулеса при $T = \text{const}$, которую, следуя за ван-дер-Ваальсом, мы считаем более авильной, приведена у А. Эйкена [7], М. С. Вревского [8], А. В. Раковского [9], Я. Аносова [10] и других; у Г. Д. Гильденбрандта [11] запись этого уравнения прооречива.

Легко видеть, что правые части уравнений (2) и (10) различны. Различны та[к] же уравнения (4 *) и (10).

Если учесть, что $\partial \ln f_i / \partial x'$ при $p$, $T = \text{const}$, как это следует из (5 *), (6 *) (7) и (8), всегда равны нулю, то уравнение (2) перепишется:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = \frac{x'' - x'}{x'(1-x')}\left[\frac{RT}{v'' - v' - (x'' - x')\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)'_{p,\,T}}\right]. \qquad (1[1])$$

Уравнение (4 *), названное авторами «новой формой уравнения ван-дер-Ваальса становится тождественным с приближенным уравнением ван-дер-Ваальса (1 *).

Из (11) для $p_1 = x''p$ получаем:

$$p_1 = x'\left\{p + (1-x')\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T - (1-x')\left[\frac{1 - \frac{p(v''-v')}{RT} + \frac{x'(1-x')}{RT}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)'_{p,T}\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T}{1 + \frac{x'(1-x')}{RT}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)'_{p,\,T}\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T}\right]\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T\right\} \qquad (12)$$

а из (10) имеем

$$p_1 = x'\left\{p + (1-x')\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T - (1-x')\left[\frac{x'\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x'}\right)_T}{1 + x'\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x'}\right)_T}\right]\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T\right\}. \qquad (1[3])$$

Эти уравнения могут быть тождественны, если выражения, заключенные в квад[ратные] ратные скобки, равны между собой или, иначе, если $(\partial \ln f_1/\partial x')_T$ в (13) аппроксимиру[ет] изменение объемных свойств системы.

Критикуя нашу работу [2], Ю. С. Варшавский, А. Я. Кипнис и А. Б. Шейни[н] [4, 5], по-видимому, просто не поняли ее, обвиняя нас в произвольном предположени[и] о попарном равенстве слагаемых, входящих в уравнение (15*).

Нами введена новая молярная парциальная величина — молярное парциально[е] давление. В реальных системах из летучих компонентов эта величина $\bar{P}_i = f(x')$ пр[и] $v'$, $T = \text{const}$. В идеальных системах эта величина постоянна. Парциальное давлени[е] компонента в системе так же, как в (12) и (13), определяется произведением мольно[й] доли компонента в равновесной жидкой фазе на его молярное парциальное давлени[е]

$$p_1 = x'\bar{p}_1. \qquad (14 *)$$

Пользуясь же законом Дальтона, получаем уравнение для давления пара си[стемы]стемы

$$p = p_1 + p_2 = x'\bar{p}_1 + (1-x')\,\bar{p}_2. \qquad (15 *)$$

В двойных системах для молярных парциальных давлений компонентов спра[]ведливы следующие соотношения:

$$\bar{p}_1 = p + (1-x')\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_{v',\,T}; \qquad (16)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{p}_1}{\partial x'}\right)_{v',\,T} = (1-x')\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x'^2}\right)_{v',\,T}; \qquad (17)$$

$$x'\left(\frac{\partial \bar{p}_1}{\partial x'}\right)_{v',\,T} + (1-x')\left(\frac{\partial \bar{p}_2}{\partial x'}\right)_{v',\,T} = 0 \text{ или } x'\left(\frac{\partial^2 \bar{\varphi}_1}{\partial x'\partial v'}\right)_T + (1-x')\left(\frac{\partial^2 \bar{\varphi}_2}{\partial x'\partial v'}\right)_T = 0.$$

Подставляя (16) в (14 *) и учитывая, что $p_1 = x''p$, получаем:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_{v',\,T} = \frac{x'' - x'}{x'(1-x')}. \qquad (18)$$

Соотношение (18), как мы уже отмечали, хотя и аналогично (1 *), но по условиям его вывода применимо к изохорно-изотермическим жидким фазам всех составов систе[]мы, находящихся в равновесии с газовой фазой, удовлетворяющей лишь закону Даль[]тона. Легко убедиться, что уравнение (18), отличное от (1*), можно получить и из (12), если на него наложить ограничения не только $v' = \text{const}$, но и $p(v'' - v') = RT$, пр[и] котором также выполняется применимость закона Дальтона.

Ю. С. Варшавский, А. Я. Кипнис и А. Б. Шейнин в [5], используя пример ин[]тегрирования ван-дер-Ваальсом ([1], стр. 229) уравнения (1*) при $x'' = 1$, снова пы[]таются доказать, что применимость (1*), (14*) и (18) ограничена законом Рауля.

Iокажем несостоятельность этой попытки авторов.

3о-первых, авторы, заимствовав пример интегрирования ван-дер Ваальсом (1*) $''=1$, не заметили эквивалентности этого приема прямому наложению на дифференальное уравнение (1*) следующих ограничений:

$$p = p_1^0 x', \quad \frac{\partial p}{\partial x'} = \text{const.} = p_1^0. \tag{19}$$

твительно, подставляя (19) в (1 *) и (18), получим $x'' = 1$. Этим устанавливается алентность рассматриваемых ограничений.

о-вторых, для закона Рауля имеем:

$$\frac{\partial p_1}{\partial x'} = \text{const. и } \frac{\partial^2 p_1}{\partial x'^2} = 0. \tag{20}$$

еренцируя (14 *) и опуская в дальнейшем индексы у производных, получим

$$\frac{\partial p_1}{\partial x'} = \bar{p}_1 + x' \frac{\partial \bar{p}_1}{\partial x'}. \tag{21}$$

Учитывая (16) и (17), соотношение (21) перепишем

$$\frac{\partial p_1}{\partial x'} = p + (1 - x') \frac{\partial p}{\partial x'} + x'(1 - x') \frac{\partial^2 p}{\partial x'^2}. \tag{22}$$

Iз (21) видно, что только при $\bar{p}_1 = \text{const}$, а следовательно, и $\partial \bar{p}_1 / \partial x' = 0$ полуя как частный случай закон Рауля.

Гак как в общем виде $\bar{p}_i$, а следовательно, и $\partial p / \partial x'$ являются функцией состао в этом случае и $\partial p_1 / \partial x' = f(x')$. Из этого следует, что применимость (21) и а следовательно, (1 *) и (18) не ограничивается законом Рауля. Применительно темам с нелетучим компонентом, не представляющим интереса для основной уссии, естественно, что $p = p_1$. В этом случае уравнение (17) перепишется

$$\frac{\partial \bar{p}_1}{\partial x'} = (1 - x') \frac{\partial^2 p_1}{\partial x'^2}. \tag{23}$$

да видно, что только при $\partial \bar{p}_1 / \partial x' = 0$, как частный случай получается закон я. Поскольку в общем виде $\partial \bar{p}_1 / \partial x' = f(x')$, то $\partial^2 p_1 / \partial x'^2 \neq 0$, а вследствие применимость (23) не ограничивается законом Рауля. Поэтому утверждение ров в [5], что «точка зрения М. А. Решетникова приводит к нелепому выводу», но состоятельности.

Из изложенного выше следует, что: 1) Принципиальной ошибкой Ю. С. Варшав-, А. Я. Кипниса и А. Б. Шейнина при выводе ими «новой формы уравнения ван-Ваальса» (4*) является пренебрежение объемным свойством жидкой фазы. 2) Поно, что утверждение Льюиса, будто коэффициенты активности $f_i$ в (5*) подчинены ношению Гиббса — Дюгема (6*) ($p, T = \text{const}$) является несостоятельным и прик $x'' = x'$. Величины $f_i$ подчинены приближенному уравнению Дюгема — Маргу-(9). 3) Показана несостоятельность попыток Ю. С. Варшавского, А. Я. Кипниса Б. Шейнина в [4,5] доказать, будто применимость соотношений (1*) и (18) ограни- областью идеальных систем.

Академия наук СССР
Iнститут общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова

Поступила
14.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. ван-дер-Ваальс — Ф. Констамм, Курс термостатики, т. I и II, ОНТИ, 1936.
И. А. Решетников, Докл. АН СССР, 68, 531, 1949.
И. А. Решетников, Ж. физ. химии, 32, 945, 1958.
Ю. С. Варшавский, А. Я. Кипнис и А. Б. Шейнин, Ж. физ. химии, 31, 1166, 1957.
Ю. С. Варшавский, А. Я. Кипнис и А. Б. Шейнин, Ж. физ. химии, 34, 211, 1960.
Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, М.— Л., 1936.
А. Эйкен, Основные начала физической химии, М.— Л., т. 1, 1929, стр. 267.
М. С. Вревский, Работы по теории растворов, М.— Л., 1953, стр. 120.
Дж. Р. Партингтон — А. В. Раковский, Курс химической термодинамики, М.— Л., 1932, стр. 229.
В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, 1947, стр. 129.
Д. Г. Гильденбранд, Растворимость неэлектролитов, М., 1938, стр. 13, 31.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА РТУТИ

*Г. М. Флорианович*

В статье В. В. Листопадова и Г. И. Антропова [1] об электровосстановлении ща левой кислоты результаты, полученные для ртутного электрода, объясняются п предположении, что катодная реакция протекает при участии как молекул, так и ан нов щавелевой кислоты, причем предполагается также, что восстановление этих част совершается за счет первичного присоединения ионов водорода, активированных в дво ном слое в процессе разряда.

Такой вывод расходится с выводом наших прежних работ [2, 3] по электровосс новлению щавелевой кислоты на ртутном электроде, в соответствии с которыми перв ным актом в процессе электровосстановления щавелевой кислоты является присоед нение первого электрона к недиссоциированным молекулам $H_2C_2O_4$.

Сравнивая результаты работ [1] и [2], В. В. Листопадов и Л. И. Антропов дела вывод, что уравнение, используемое в нашей работе [2] для объяснения опытных за номерностей, является частным случаем уравнения, используемого в работе [1], потому оправдывается лишь при некоторых условиях. При этом как в трактовке н ших результатов, так и в представлениях, развиваемых в работе [1], авторы допуск ют ряд неточностей, на что мы хотим обратить внимание.

Рассмотрим уравнения, к которым приводят теории, принятые для объяснен опытных данных в работах [1] и [2,3]. Представление о замедленном присоедине первого электрона к молекуле $H_2C_2O_4$ дает следующее уравнение для потенциала рт ного электрода [2,3]:

$$\varphi = \mathrm{const} - \frac{RT}{\alpha F}\ln i + \frac{RT}{\alpha F}\ln c_{\mathrm{HA}},$$

где $i$ — плотность катодного тока и $c_{\mathrm{HA}}$ — концентрация недиссоциированных молек $H_2C_2O_4$.

Предположение же о замедленном присоединении протонов, которое может име место как для молекул, так и анионов щавелевой кислоты, приводит, по мнению ав ров работы [1], к уравнению:

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha F}\ln(1 + gc_{\mathrm{R}}^{\beta}) - \frac{RT}{\alpha F}\ln i - \frac{RT}{\alpha F}\,\mathrm{pH},$$

где $c_R$ — общая аналитическая концентрация щавелевой кислоты в растворе, а $g$ и $\beta$ постоянные, равные для ртутного электрода соответственно $10^{-2}$ и 0,53.

Не рассматривая пока подробно вывода уравнений (1) и (2), ограничимся ответо на вопрос: как удовлетворяют этим уравнениям опытные данные, полученные в раб тах [1] и [3].

Проверка уравнения (1) показала, что оно удовлетворительно описывает в экспериментальные данные, относящиеся к области pH от 1,5 до 4, о чем сообщало еще в работе [3]. Правда, по мнению В. В. Листопадова и Л. И. Антропова [1], пол ченные ими данные не удовлетворяют уравнению (1). В действительности, однако, ра смотрение результатов их работы показывает, что не подчиняются уравнению (1) тол ко данные, полученные при pH 0,07; 0,67 и 1,03, так что вывод о справедливости ура нения (1) в области pH от 1,5 до 4 остается в силе *. Сказанное подтверждается ра считанными нами данными, приведенными на рис. 1.

Следует отметить, что, проводя расчет по уравнению (1), авторы работы [1] ввод в него поправку, учитывающую долю тока $i_{H^+}$, расходуемого на процесс выделен водорода, и указывают на неприменимость уравнения (1) без такой поправки. Уч доли тока $i_{H^+}$, идущего на восстановление ионов $H^+$, действительно необходим. Одна

---

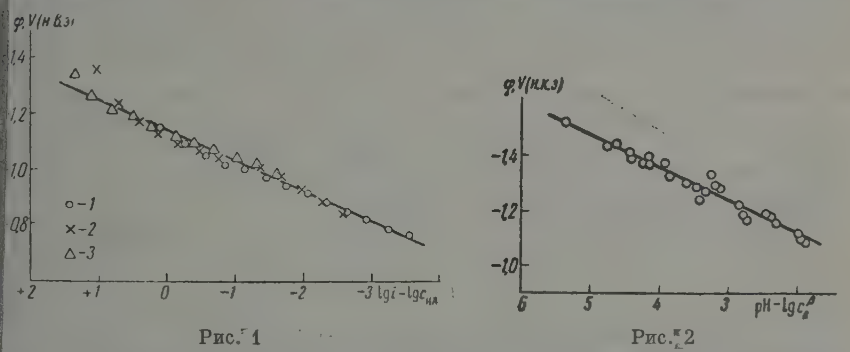
* Из этой зависимости выпадают только значения $\varphi$ для некоторых pH пр очень низких $i$ (ниже $3 \cdot 10^{-6}$ А/$см^2$).

...ть, принятый для этого в работе [1], не является единственным. В наших работах ..., 3], а также при расчете данных для рис. 1 соответствующая поправка вводилась ...тем вычитания из экспериментально определенных значений $i$ величин $i_{H^+}$, рассчи...нных по уравнению

$$\lg i_{H^+} = \frac{-1675 - \varphi}{116} - pH,$$

...писывающему процесс разряда ионов $H^+$ на ртути ($\varphi$ — по н. к. э.). Поэтому приве...енное в работах [2, 3] уравнение (1), естественно, применимо только после введения ...аких поправок.

Проверка уравнения (2) показала его пригодность для объяснения эксперимен...альных результатов как работы [1], так и работ [2,3] в области pH от 1 до 3,8. Такая ...роверка для данных работ [2,3] проводилась с учетом того, что эти данные уже вклю...ают поправки на токи $i_{H^+}$. Соответствующая кривая приведена на рис. 2.




...ис. 1. Проверка применимости уравнения (1) для объяснения данных, полученных ... работе [1]. В значения $i$ внесены поправки на реакцию разряда ионов $H^+$. Данные относятся к pH: *1* — 1,72, *2* — 2,86; *3* — 3,84

...ис. 2. Проверка применимости уравнения (2) для объяснения данных, полученных ... работах [2, 3]. Уравнение (2) использовано в форме, не учитывающей доли тока, идущего на выделение водорода [см. ниже уравнения (4) и (5)]

Из сказанного выше следует, что формально оба уравнения могут быть применены ...ля объяснения опытных закономерностей по электровосстановлению щавелевой кис...оты. Однако в пользу уравнения (1) говорит наличие в нем всего лишь одной кон...танты, в отличие от двух констант в уравнении (2). Главное же, что может свидетель...твовать о лучшей применимости уравнения (1) по сравнению с уравнением (2) для объ...снения механизма электровосстановления щавелевой кислоты — это анализ пред...тавлений, лежащих в основе выводов того и другого уравнения.

Вывод уравнения (1), как известно [2, 3], основан на пропорциональности ско...ости катодной реакции концентрации недиссоциированных молекул щавелевой ...ислоты. При выводе уравнения (2) общий ток рассматривается авторами работы (1) ...остоящим из двух слагаемых:

$$i_{H^+} = k_1 c_{H^+} e^{-\alpha_1 \varphi F/RT} \quad (3)$$

$$i_{HA} = k_2 c'_R c_{H^+} e^{-\alpha_2 \varphi F/RT}, \quad (4)$$

...де $i_{HA}$ — ток электровосстановления щавелевой кислоты, $c_{H^+}$ — концентрация ионов ...$^+$ и $c'_R$ — общая поверхностная концентрация щавелевой кислоты. Далее предпо...агается, что зависимость $c'_R$ от объемной концентрации щавелевой кислоты $c_R$ под...иняется уравнению Фрейндлиха

$$c'_R = k c_R^{\beta}, \quad (5)$$

... также принимается, что $k \frac{k_2}{k_1} = g$ и $\alpha_1 = \alpha_2$.

Уравнение (2) получается при суммировании уравнений (3) и (4) с учетом урав...ения (5). Ошибочность такого вывода состоит в том, что если, как это принимается

авторами работы [1], в реакции восстановления $H_2C_2O_4$ принимают участие все частицы щавелевой кислоты, а суммарная скорость реакции определяется скоростью присоединения ионов $H^+$ к этим частицам, то ток должен состоять по крайней мере из двух слагаемых

$$i'_{HA} = k_3 c_{HA} c_{H^+} e^{-\alpha_3 \varphi F/RT} \quad (6)$$

и

$$i''_{HA} = k_4 c_A c_{H^+} e^{-\alpha_4 \varphi F/RT}, \quad (7)$$

где $c_A$ — концентрация анионов щавелевой кислоты. Сумма уравнений (6) и (7) могла бы быть эквивалентной уравнению (4) только при условии $\alpha_3 = \alpha_4$ и $k_3 = k_4 = k_2$. Последнее из этих условий, однако, едва ли может выполняться, что особенно наглядно показано в многочисленных работах чешских авторов.

По поводу высказанного в работе [1] соображения о том, что уравнение (1) в определенных условиях (когда отношение константы диссоциации щавелевой кислоты к концентрации ионов $H^+$ больше единицы) переходит в уравнение (2), следует заметить, что такой переход был бы действительно возможен при условии $c_A = c_R$, однако, только в том случае, если бы в уравнении (2) не принималась зависимость $c'_R$ от $c_R$ по формуле Фрейндлиха. Последнее же приводит к появлению в уравнении (2) выражения $c_R^{\beta}$, которое при $\beta \neq 1$ при любых условиях исключает возможность перехода уравнения (1) в уравнение (2). Кроме того, здесь следует отметить необоснованность применения уравнения Фрейндлиха к случаю адсорбции органических веществ на гладкой поверхности, а тем более для таких слабо адсорбирующихся соединений, как щавелевая кислота.

Исходя из приведенных соображений, можно полагать, что замедленной стадией в процессе электровосстановления щавелевой кислоты на ртутном электроде является одноэлектронный разряд недиссоциированных молекул $H_2C_2O_4$. Такой вывод подтверждается также результатами работ Кута [4], из которых следует, что в рассматриваемом случае восстановлению подвергаются не ионы, а недиссоциированные молекулы щавелевой кислоты. Возможные причины протекания процесса при pH<1,5 и pH>4 по другим механизмам, а также непригодность ряда других объяснений этого процесса при 1,5<pH<4 была показана ранее [3].

Поступила
29.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Листопадов и Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 32, 2042, 1958.
2. Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 79, 997, 1951.
3. Г. М. Флорианович, Ж. физ. химии, 31, 626, 1957.
4. J. Kuta, Chem. listy, 49, 261, 1467, 1955; Сб. чехосл. хим. работ «Химия», 21, 697, 1956; Acta chim. Acad. scient. hung. 9, 119, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 1

# К ВОПРОСУ О ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

*Н. В. Коровин*

Электроосаждение металлов группы железа протекает с высокой поляризацией Так, в сернокислом растворе при плотности тока $2 \cdot 10^{-3}$ А/*см*$^2$ катодная поляриза- составляет для никеля 0,339 mV, железа 180 mV, а для меди лишь 33 mV.

Применение новых методов изучения механизма катодного процесса показало, поляризация при электроосаждении металлов группы железа имеет химический актер.

Быстрый метод снятия поляризационных кривых [2] указал на отсутствие концен- ционной поляризации и наличие значительной химической поляризации при элек- осаждении никеля. С. В. Горбачев [3], изучая зависимость $\lg i$ от $1/T$, также при- к выводу, что поляризация при разряде ионов никеля имеет химический характер. В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян и Л. Копыл [4], измеряя токи обмена цин- меди, никеля и железа, пришли к выводу, что причиной, вызывающей поляри- ию этих металлов, является замедленный разряд ионов металла, но скорость элек- химической реакции у металлов группы железа в $10^3$— $10^4$ раза меньше, чем у и и цинка.

Такое относительно медленное протекание процесса разряда ионов железа пока- зает, что реакция требует значительно большей энергии активации, чем разряд нов цинка, меди и других металлов.

Уже давно была сделана попытка связать перенапряжение металлов группы желе- с энергией гидратации или разницей между энергиями гидратации иона и связи с кристаллической решеткой [5, 6]. Эта точка зрения встретила возражения [7,8], как энергии гидратации, а также энергия отрыва ионов от решетки у металлов уппы железа мало отличаются от соответствующих энергий других двухвалентных таллов, в частности энергия гидратации у меди даже больше.

Энергия гидратации — величина термодинамическая, а поэтому не обязательно ямо влияет на кинетику процесса, которая обуславливается величиной энергии ак- зации.

Учитывая, что на основании термодинамических величин, например, констант не- йкости комплексных соединений, нередко пытаются судить о скоростях процесса, случае разряда ионов—о величине перенапряжения, следует остановиться на этом просе.

Рассмотрим связь между константами нестойкости комплексных соединений нергиями активации комплексообразования. Подробный обзор скоростей комплек- бразования приведен в статье [9]. На примере реакций комплексообразования $Cl^{2+}$, $CrCl^{2+}$ и других, Таубе [9] показал, что более устойчивые комплексы не обяза- льно реагируют медленнее, чем менее устойчивые. Исследования Бьеррума и Пауль- а [10] по кинетике комплексообразования с некоторыми двухвалентными металлами низких температурах показали, что наиболее медленно реакция комплексообра- зания протекает в случае комплексных соединений никеля и кобальта и почти мгно- но в случае соединений марганца, цинка и меди, хотя известно, что константы не- йкости комплексных соединений цинка мало отличаются, а у меди обычно ниже, чем икеля и кобальта. К. Б. Яцимирский [11], применив теорию кристаллических полей, казал, что энергия активации комплексообразования не обязательно имеет пря- о связь с константами нестойкости.

Идея теории кристаллических полей, которую еще в 1952 г. Оргель [12] применил объяснения свойств ионов переходных ионов, заключается в том, что электроны трального иона избегают тех областей, где отрицательно заряженные аддепды (или рицательные полюсы аддендов — дипольных молекул) создают сильные электричес- ие поля. При расположении аддендов по вершинам октаэдра $d$-уровни центрального на расщепляются на два новых уровня: низший — триплет $d_\varepsilon$ и высший — дуплет

При понижении симметрии электрического поля происходит дальнейшее расщепле- е энергетических уровней на подуровни $d_{\gamma'}$ и $d_{\gamma''}$. От распределения электронов уровням и подуровням зависит константа нестойкости комплексных ионов. По Б. Яцимирскому, в соответствии с теорией кристаллических полей, константа не- йкости комплексов двухвалентных элементов середины четвертого периода умень- ется до меди, после чего возрастает (рис. 1).

Кривая рис. 1 хорошо согласуется с экспериментальными данными Кельвина Мельхиора [13]. Ирвинг и Вильямс [14] для комплексных соединений с аммиаком,

этилендиамином, щавелевой кислотой, глицерином, салициловым альдегидом, т этилентетраамином и других построили ряд комплексообразователей по величине к стант нестойкости

$$Mn > Fe > Co > Ni > Cu < Zn,$$

который совпадает с рядом К. Б. Яцимирского.

Подобная закономерность констант нестойкости наблюдается для целого ряда д гих комплексообразователей [15], например комплексонов [16].

К. Б. Яцимирский объяснил кинетические особенности комплексных соедине на основании теории кристаллических полей. Для реакции замещения шестикоор национных соединений им была предложена луэмпирическая формула для расчета энер активации комплексообразования

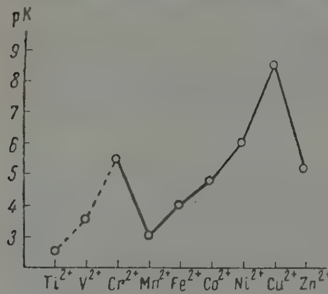



Рис. 1. Значения pK комплексов двухвалентных металлов по [20]

$$E = \alpha\ (n_{\varepsilon} - 1{,}5\ n_{\gamma}),$$

где $E$ — энергия активации комплексообразо ния; $n$ — число электронов, находящихся в уровне; $n_{\gamma}$— число электронов, находящихся $d_{\gamma}$-уровне; $\alpha$ — коэффициент, зависящий от пр роды аддендов и степени окисления иона.

На основании этого уравнения подсчита относительные значения величин энергии ак вации и нанесены на рис. 2, которая согласует с экспериментальными данными, полученными работе [10].

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, ч не всегда повышение устойчивости ко плекса увеличивает энергию активации комплексообразования. Так, $Cu^{2+}$ образу более прочные комплексы, чем никель, в то время как энергия активации комплекс образования у меди в два раза меньше, чем у никеля. Константа нестойкости комплек ных соединений цинка обычно мало отличается от константы нестойкости кобаль и никеля (на 1—2 порядка), в то время как имеется значительная разница в эне

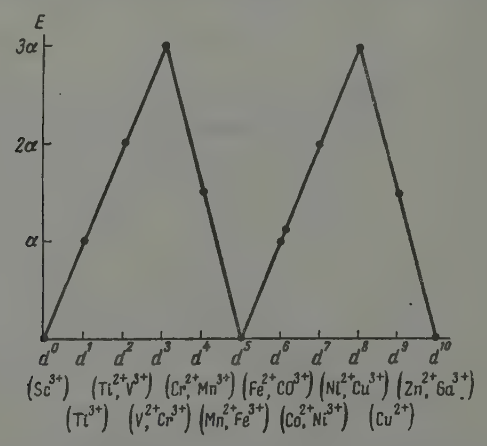



Рис. 2. Относительные значения энергии активации комплексообразования ($E$) некоторых двух- и трехвалентных ионов по [20]

гиях активации комплексообразования ионов этих металлов. Ионы цинка, у которы $d$-электронные уровни полностью заполнены, реагируют мгновенно, комплексообраз вание же ионов никеля и кобальта происходит относительно медленно.

Так как не существует прямой связи между прочностью комплексных соединени и энергиями активации комплексообразования, то не всегда следует связывать изме нение поляризации при электроосаждении металлов из комплексных ионов с конста тами нестойкости последних. Константа нестойкости определяет в первую очередь ра

есный потенциал, а величина поляризации определяется энергией активации плексообразования, если последняя больше, чем энергия активации десорбции энергия активации диффузии.

Имеющимся опытным материалом можно подтвердить это положение. В. А. Плес- и Н. Б. Миллер [17], изучая токи обмена в растворах комплексных ионов методом поактивных индикаторов, не установили параллелизма между обратимым потен- лом электрода и скоростью обмена, введение некоторых комплексообразователей, пример аммиака, не уменьшает, а увеличивает ток обмена.

Из работы Н. В. Осетровой и П. С. Титова [8] видно, что в этилендиаминовых плексах не наблюдается прямой связи между константами нестойкости и поля- ацией.

Так, хотя константа нестойкости медного комплекса меньше, чем константа не- йкости никелевого комплекса, поляризация при выделении никеля значительно ьше, чем при осаждении меди, разница между стантами нестойкости комплексов меди и цинка авляет более пяти порядков, между тем поля- ации их мало отличаются. Интересно отметить, наблюдается параллелизм между поляризацией аллов, выделяющихся из простых солей и эти- диаминовых комплексов, можно предполагать же наличие параллелизма между величинами ргии активации комплексообразования и гидрата- . На отсутствие прямой связи между константа- нестойкости и поляризацией также указывают ные А. И. Стабровского [19] и других авторов.

Относительно высокая энергия активации ком- ксообразования у переходных металлов связана едленностью перестройки их электронной струк- ы.

Если рассматривать гидратацию как частный чай комплексообразования, то вышеприведенные суждения можно распространить и на гидратооб- ование.

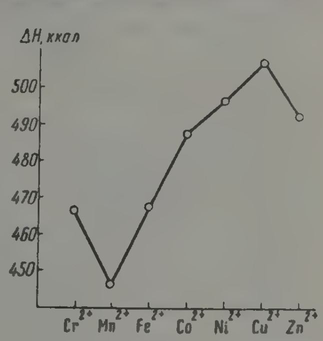



Рис. 3. Энергии гидратации двухвалентных металлов середины четвертого периода

Критерием взаимодействия ионов с молекулами ды является энергия гидратации. На рис. 3 иведены значения теплот гидратации по данным К. Б. Яцимирского ]. Как видно, кривая рис. 3 воспроизводит кривую рис. 1. Такую же кривую можно строить, если использовать данные по энергиям гидратации других авторов [21]. одобным же выводам пришли Оргель [12] и Ирвинг и Вильямс [14]. Следователь- теорию кристаллических полей можно распространить и на гидратные комплексы.

Учитывая, что имеется параллелизм между pK комплексов и теплотой гидрата, полагаем, что существует параллелизм и между энергией активации комплексо- разования и энергией активации гидратации и зависимость энергий активации идратации от типа ионов будет аналогична кривой на рис. 2. Тогда величины энер- и активации дегидратации можно построить в ряд

$$Zn < Fe < Cu < Co < Ni. \qquad (2)$$

А. Т. Ваграмян и А. П. Попков [22], измеряя поляризацию быстрым методом, строили ряд

$$Zn < Cu < Fe < Co < Ni. \qquad (3)$$

По данным Глесстона [23] при одинаковых условиях величина перенапряжения железа равна 0,22 V, кобальта 0,25 V, никеля 0,33 V, что отвечает ходу кривой рис. 2.

Сравнивая ряды (2) и (3), можно заметить, что они совпадают, за исключением ди, которая выпадает из общей закономерности. Последнее можно объяснить, с од- й стороны, тем, что величины энергии активации комплексообразования для меди считывались для соединения с координационным числом шесть, в то время как меди более характерны тетрааквокомплексы, для которых относительная энергия тивации должна быть меньше, чем для гексакомплексов, и близка к энергии актива- и цинка. Бьеррум и Паульсон [10] показали, что изучаемые ими комплексы меди тилендиамином реагировали в несколько секунд, а с $NH_3$, пиридином и тиоциана- — мгновенно. По скорости комплексообразования они относят медь в одну груп- с $Zn^{2+}$ и $Mn^{2+}$, поэтому ряд (2) следует написать в другом порядке:

$$Zn < Cu < Fe < Co < Ni, \qquad (4)$$

соответствует ряду перенапряжения, полученному А. Т. Ваграмяном и А. П. Поп- ым.

Таким образом можно полагать, что имеется прямая связь между энергией а вации комплексообразования, а также энергией активации дегидратации и п напряжением металлов.

В последнее время проведены исследования [24], показывающие, что кинет ские явления в электролитах зависят от ближней гидратации ионов, в то время энергия гидратации определяется дальней гидратацией.

Высокая энергия активации дегидратации ионов металлов группы железа об няется особенностью их электронной структуры.

Металлы группы железа относятся к переходным металлам, которые имеют заполненные $d$-уровни.

Полностью разработанной теории переходных металлов в настоящее время имеется. Твердо лишь установлено, что в кристалле электронные полосы $np$, $n$ $(n-1)d$-уровней перекрываются, и электроны находятся в гибридном $ns(n-$ или $np\ ns(n-1)d$-состоянии [25—27].

Незаполненность $d$-уровней, их гибридизация и незначительная разница меж $s$- и $d$-уровнями в кристалле обусловливает особые свойства переходных металл высокую температуру плавления, относительно низкий коэффициент линейного р ширения, каталитическую способность, а также высокое перенапряжение при электроосаждении и т. д.

Еще в 1926 г. Глесстон [23] связал перенапряжение металлов группы желез их электронным строением. Он считал, что эти металлы выделяются на катоде в тастабильном электронном состоянии $3d^8\,4s^2$, скорость перехода которого в стабиль электронное состояние $3d^9 4s^1$ определяет скорость всего процесса разряда. Св точку зрения он подтвердил и позднее [28].

Мотт и Джонс [29] считают допустимым разделение $s$ и $d$ частей гибридного стояния. По их представлениям в твердом кристалле атомы никеля, например, име в целом по 0,6 электрона в $4s$ и 9,4 электрона в $3d$-состояниях гибридной $3d4s$ полос Согласно их теории, можно представить себе существование атомов с различным ч лом электронов в $3d$-оболочке, например, $3d^8$, $3d^9$, $3d^{10}$. С этой точки зрения, мож было бы согласиться с предположением Глесстона. Однако из представлений Джо са и Мотта следует, что электронная конфигурация какого-нибудь атома рассматр вается непрерывно меняющейся от одного электронного состояния к другому, приче как известно, скорость электронных перегруппировок в металлическом состоян несоизмеримо велика по сравнению со скоростью химических процессов, поэто переход из одного электронного состояния в другое в кристалле не может определя скорость всей электрохимической реакции.

Более обоснованную теорию выдвинул Лайонс [30], который считает, что п разряде ионов металлов сначала происходит образование активного комплекса с а сорбцией на катодной поверхности гидратированного иона с происходящей при адсор ции дегидратацией части молекул воды. Затем активированный акво-ион перестра вается до электронной конфигурации, близкой к электронной конфигурации металл Эта стадия определяет скорость всего процесса, и заключительной стадией являет переход необходимого числа электронов с металла на центральный ион, и поте последних всех или большинства координационных групп. Причиной повышенн поляризации у металлов группы железа Лайонс полагает разницу между электронн структурой активированного промежуточного триаквокомплекса и металлическо состояния, причем электронное строение металла он принимает по Паулингу:

$$[\mathrm{Ni}\,(\mathrm{H_2O})_3]^{2+} \quad \begin{matrix} 3d & 4s & 4p \\ \cdot\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot\ \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix} \quad \text{(активированный акво-ион);}$$

$$\mathrm{Ni} \quad \begin{matrix} 3d & 4s & 4p \\ \cdot\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot\ \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix} \quad \text{(металлический Ni).}$$

Лайонс считает, что активационный процесс происходит не под действием элек рического поля на катоде или в результате поверхностного эффекта, а в результа термического эффекта.

Основным недостатком теории Лайонса является то, что она не учитывает влияни двойного электрического поля на кинетику выделения металла и современные пре ставления о химической и электрохимической кинетике.

Он предполагает, что разряд металла происходит через активный комплекс, одн ко, по Лайонсу, медленным процессом является не образование активного комплекс как принимается по современным представлениям химической кинетики, а дальн шая перестройкаэтого комплекса. Кроме того, теория Лайонса не объясняет, почем перенапряжение увеличивается в ряду Fe, Co, Ni.

Хотя теория Лайонса имеет серьезные недостатки, она в большей степени, ч предшествующие теории, объясняет перенапряжение металлов, связывая их с эл ктронным строением.

А. Н. Фрумкин [31] применил теорию химической кинетики к разработке теор замедленного разряда ионов водорода и считает, что с соответствующими уточнения

дополнениями она может быть распространена на другие электрохимические процессы.

Согласно положениям химической кинетики, химическая реакция проходит через переходное состояние или активный комплекс, на образование которого необходима энергия активации

$$AB + C \rightleftarrows A - B - C \rightarrow A + BC.$$

Распространяя это положение на электрохимическую реакцию разряда ионов металла, можно представить процесс разряда из аквокомплекса по схеме:

$$\underset{\text{гидратированный аква-ион}}{M^{Z+}\ nH_2O} + MZe \rightarrow \underset{\text{активный адсорбированный на катоде комплекс}}{M^{Z+}\ (n-m)\ H_2OMZe} + mH_2O \rightarrow$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{металл}}{M} + (n-m)\ H_2O$$

По нашим представлениям наиболее медленным является процесс образования активированного адсорбированного на катоде комплекса, на образование которого, т. е. ослабление или разрушение старых и образование новых связей, требуется энергия активации. Процессы полного перехода электронов на центральный ион, освобождения оставшихся молекул воды и вхождения атома в решетку происходят одновременно, относительно быстро и для металлов группы железа не определяют скорости всего процесса разряда.

Энергия активации при образовании активированного комплекса складывается из энергии активации дегидратации и энергии вхождения иона в двойной слой за вычитанием энергии связи активированного иона с решеткой металла.

Как мы показали ранее, энергия активации дегидратации должна возрастать по ряду

$$Zn < Cu < Fe < Co < Ni,$$

что соответствует ряду перенапряжений. Высокая энергия активации дегидратации связана с медленностью перестройки электронной структуры при этом. Подобную же электронную структуру имеют металлы платиновой группы. Поэтому они также осаждаются со значительным перенапряжением. Так, при осаждении родия из сернокислого раствора при плотности тока 0,2 $A/\partial м^2$ перенапряжение составляет около 800 mV [32]. Известно, что платина, палладий и иридий также выделяются с высоким перенапряжением.

Особенности электронной структуры металлов группы железа влияют и на энергию вхождения иона в двойной слой, и энергию связи активированного иона с решеткой.

Как показал Л. И. Антропов [33], у металлов группы железа и цинка на поверхности электрода образуется катионный слой вследствие того, что у них $\varphi^0$ (потенциал, выраженный по шкале нулевых зарядов) меньше нуля, в то время как у других металлов, в том числе меди, образуется анионный слой, так как $\varphi^0 > 0$.

Наличие катионного слоя создает дополнительный барьер для разряда ионов металлов группы железа и обуславливает поляризацию при осаждении цинка, хотя энергия активации дегидратации для цинка должна быть очень мала.

У металлов группы железа дополнительный энергетический барьер создается вследствие пассивирования поверхности катода, как установил А. Т. Ваграмян [1, 22]. Он полагает, что вследствие пассивирования уменьшается число активных центров. Влияние пассивирования может, по нашему представлению, приводить также к снижению энергии связи активированного иона с решеткой.

Таким образом высокое перенапряжение при электроосаждении металлов группы железа можно объяснить высокой энергией, необходимой для образования промежуточного активного комплекса, адсорбированного на поверхность электрода. Эта энергия складывается из энергии активации дегидратации, энергии активации для преодоления энергетического барьера двойного электрического слоя и пассивного слоя.

Распространяя положение электрохимической кинетики, разработанной А. Н. Фрумкиным, можем полагать, что энергия активации разряда иона металлов группы железа будет зависеть от потенциала электрода и выражаться уравнением:

$$E = E_0 + \alpha F(\varphi - \psi),$$

и поэтому уменьшается со сдвигом потенциала электрода в отрицательную сторону.

Поступила
7.V.1959

## ЛИТЕРАТУРА


1. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, 1950.
2. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иоффа, В. Н. Каб нов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
3. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 24, 888, 1950, Тр. Совещания по электр химии, Изд-во АН СССР, 1953; С. В. Горбачев, Ю. Юркевич, Ж. фи химии, 28, 1120, 1954.
4. В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян, Ж. физ. химии, 13, 60 1939; В. А. Юза, Л. Копыл, Ж. физ. химии, 14, 1075, 1940.
5. Леблан, Электрохимия, ГНТИ, 1931, Le Blanc, J. Chem. Soc., 61, 1429, 192
6. M. Volmer, Z. phys. Chem., 139. 597, 1926; М. Фольмер, Ж. физ. хими 5, 319, 1934.
7. В. С. Иоффе, Успехи химии, 12, 438, 1943.
8. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 28, 1336, 1954.
9. H. Taube, Chem. Rev. 50, 69, 1952.
10. Bjerrum Poulsen, Nature, 463, 1952.
11. К. Б. Яцимирский, Ж. неорган. химии, 1, 2451, 1956.
12. L. Orgel, J. Chem. Soc., 4756, 1952.
13. M. Calvin, N. Melchior, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3270, 1948,
14. H. Irwing, R. Willjams, J. Chem. Soc., 2, 3192, 1953.
15. Stability Constants, p. II, Inorganic Chem. Soc. London, 1958.
16. Комплексометрия, Госхимиздат, М., 1958.
17. В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, В сб. Тр. Совещания по электрохимии Изд-во АН СССР, М., 1953.
18. Н. В. Осетрова, П. С. Титов, Научные доклады высшей школы, химия и химическая технология, № 4, 782, 1958.
19. А. И. Стабровский, Ж. физ. химии, 26, 7, 949, 1952.
20. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1951.
21. H. Strehlow, Z. Elektrochem, 56, 119, 1952.
22. Рефераты докладов и сообщений на VIII Менделеевском съезде. Секция теорети ческой и прикладной электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1958.
23. S. Glasstone, J. Chem. Soc., 2897, 1926.
24. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, М., 1957.
25. L. Pauling, Phys Rev., 54, 899, 1938.
26. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, Гостеортехиздат, 1950.
27. В. Юм-Розери, Атомная теория для металлургов, Металлургиздат, 1955
28. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951.
29. N. F. Mott, H. Jones, The Theorie of the Properties of Metals and Alloys 1936.
30. E. Lyons, J. Electrochem. Soc., 101, 363, 1954.
31. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem. (A), 160, 116, 1932; 164, 121, 1933; Ж. физ химии, 24, 244, 1950.
32. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, т. II, Метал лургиздат, 1957.
33. Л. Антропов, Успехи химии, 25, 1044, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 1

# К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА

*М. Г. Гоникберг*

Согласно теории переходного состояния, зависимость константы скорости химиче-й реакции от давления определяется величиной изменения объема при образовании ивированного комплекса. Таким образом в результате изучения кинетики реакции давлением оказывается возможным найти объем активированного комплекса при личных давлениях (в частности, при атмосферном давлении) и сопоставить его с ожи-ым на основании тех или иных представлений о механизме реакции и строении еходного состояния. Подобный анализ результатов кинетических исследований чительно упрощается, если изучаемая реакция протекает в отсутствие раствори-я, так как в этом случае отпадает необходимость учета изменения объема раство-еля, которое может сопровождать образование активированного комплекса. К та-и реакциям относятся, в частности, реакции диенового синтеза, механизм которых роко обсуждается в литературе (обзор по этому вопросу см. [1]).

Недавно Уоллинг и Пейсах [2] изучили кинетику димеризации изопрена при 60 5° и давлениях от атмосферного до 8000 *атм*. Оказалось, что в изученной реакции енение объема при образовании переходного состояния $\Delta v^{\neq}$ при атмосферном дав-ии составляет — 24,3 *см*³/*моль* при 60° и —25,6 *см*³/*моль* при 75°; в то же время из-ение объема при реакции $\Delta v$ достигает соответственно —45,5 и —48,7 *см*³/*моль*. ким образом переходное состояние характеризуется значительно бо́льшим объемом, продукт реакции (на 21—23 *см*³/*моль*). На этом основании авторы делают вывод, димеризация изопрена протекает через промежуточное образование бирадикала. подтверждение этого вывода авторы указывают, что переход от шестичленных кленов и лимонена к соответствующим ненасыщенным углеводородам с открытой пью сопровождается таким же увеличением объема (21—23 *см*³/*моль*), что и обра-ание переходного состояния при деполимеризации димеров изопрена.

Таким образом можно предположить, что димеризация изопрена протекает по ухстадийному механизму, причем в первой определяющей скорость стадии образует-бирадикал, который затем с меньшей энергией активации переходит в реакционную формацию, обеспечивающую дальнейшую его циклизацию. Рассмотрение простран-венных моделей показывает, что такой переход вполне возможен.

В конце своей статьи Уоллинг и Пейсах пишут: «Наши заключения о механизме посредственно применимы, конечно, только к димеризации изопрена. Однако данные димеризации циклопентадиена также согласуются с представлением о промежуточ-м бирадикале. Здесь $\Delta v^{\neq} = -20{,}0$ *см*³/*моль* по сравнению с —31,6 *см*³/*моль* для об-его изменения объема. Снова разность представляется слишком большой для цикли-ского переходного состояния». Следует отметить, что Уоллинг и Пейсах делают этот вод на основании рассмотрения результатов работы Рэйстрика, Сапиро и Ньюитта о кинетике димеризации циклопентадиена под давлением. В настоящей статье будет казано, что такая интерпретация данных работы [3] ошибочна.

Рэйстрик, Сапиро и Ньюитт изучили кинетику димеризации циклопентадиена при 20, 30 и 40° в интервале давлений от атмосферного до 5000 *атм*. В этой же работе бы-получены данные о сжимаемости циклопентадиена, необходимые для расчетов кине-ки под давлением. Авторы нашли, что константа скорости изученной реакции быстро зрастает с повышением давления. Позднее М. Г. Гоникберг и Л. Ф. Верещагин [4] мерили сжимаемость дициклопентадиена при 40° и давлениях до 800 *атм* (при более соком давлении наблюдалось затвердевание дициклопентадиена). Авторы этой ра-ты сопоставили величины изменения объема $\Delta v$ при димеризации циклопентадиена и 1500 и 1000 *атм* и изменения объема при образовании активированного комплек-в этой реакции $\Delta v^{\neq}$ при тех же давлениях. Значения $\Delta v^{\neq}$ вычислялись по данным боты [3] по уравнению [5]

$$\Delta v^{\neq} = -RT\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T,$$

е $k$ — константа скорости реакции.

Оказалось, что в реакции димеризации циклопентадиена величины $\Delta v$ и $\Delta v^{\neq}$ сьма близки между собой; расхождение между ними лежит в пределах погрешности

расчета $\Delta v^{\neq}$ по кинетическим данным (2—3 *см*³/*моль**). Этот вывод справедлив дл пературь 20, 30 и 40°; лишь данные при 0° дают значительно меньшее (на 7—8 *см*³ значение — $\Delta v^{\neq}$. Мы считаем, что эта изотерма, резко отличающаяся от трех остал не может быть использована для расчета $\Delta v^{\neq}$.

Близость значений $\Delta v$ и $\Delta v^{\neq}$, а следовательно, и близость величин объем циклопентадиена и переходного состояния, находятся в согласии с представл о циклическом переходном состоянии в реакции димеризации циклопентадиена. ствительно, можно с полным основанием полагать, что при образовании цикличе переходного состояния при обратной реакции деполимеризации дициклопентадиен ем не должен существенно измениться, так как происходит лишь небольшое р жение двух связей C — C.

Допустим, что димеризация циклопентадиена происходит с промежуточны разованием бирадикала, причем эта стадия процесса определяет скорость реа Очевидно, что преимущественная конформация такого бирадикала должна быть кой к конфигурации $\Delta^{2,3'}$-дициклопентенила:

(1)

В этом случае объем переходного состояния в стадии (1) должен быть близким к об бирадикала, а объем последнего, в свою очередь, не должен существенно отлича от объема $\Delta^{2,3'}$-дициклопентенила. В литературе имеются данные [6], позволяю найти величину мольного объема изомерного $\Delta^{2,2'}$-дициклопентенила (149,7 *см*³/ при 20°); этот объем на 15 *см*³/*моль* больше мольного объема дициклопентадиена сюда следует, что изменение объема при образовании переходного состояния при димеризации циклопентадиена в стадии (1) должно быть приблизительно в меньше изменения объема $\Delta v$ при реакции, составляющего около —33 *см*³/*м* Как было показано выше, такое заключение противоречит результатам эксперим

Таким образом из данных о кинетике димеризации циклопентадиена под давл ем следует, что этот процесс не протекает через промежуточную стадию образова бирадикала, обладающего преимущественной (с точки зрения минимальной прост ственной затрудненности) конформацией. К такому же выводу мы приходим, попытаемся осуществить на пространственной модели переход $\Delta^{2,3'}$-дициклопе нильного бирадикала в реакционную конформацию, обеспечивающую его дальней циклизацию с образованием эндо-дициклопентадиена:

(2)

Этот конформационный переход оказывается невозможным без разрыва св соединяющей два пятичленных цикла.

Из изложенного следует, что переходное состояние при димеризации циклопе диена по своему характеру отлично от переходного состояния при димеризации прена, что свидетельствует, по-видимому, о различии механизма этих двух реа диенового синтеза. В связи с этим представляет несомненный интерес тот факт, что меризация изопрена не подчиняется обычным закономерностям в структурной нап ленности диенового синтеза [7].

Автор благодарен Я. К. Сыркину и А. С. Онищенко за обсуждение положений стоящей статьи.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступило
31.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Успехи химии, **27**, 1321, 1958.
2. C. Walling, J. Peisach, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5819, 1958.
3. B. Raistrick, R. H. Sapiro, D. M. Newitt, J. Chem. Soc. (L), 1 1939.
4. М. Г. Гоникберг и Л. Ф. Верещагин, Ж. физ. химии, **23**, 1447, 1
5. M. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 21, 875, 1935.
6. Р. Я. Левина, Т. И. Танцырева, В. Н. Виноградова Е. Г. Трещова, Докл. АН СССР, 85, 107, 1952.
7. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова и Н. В. Кузнецов, Ж. химии, 25, 307, 1955.

* А не 11,6 *см*³/*моль*, как пишут Уоллинг и Пейсах.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 1

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

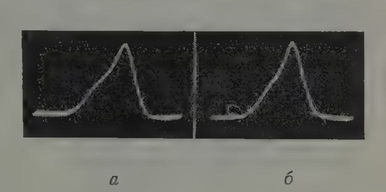
# СПЕКТР ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВОБОДНОГО РАДИКАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ОБЛУЧЕНИЕМ $H_2O_2$ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ СВЕТОМ

*С. Д. Кайтмазов и А. М. Прохоров*

В работах [1,2] сообщалось о наблюдении спектра электронного парамагнитного онанса радикалов, полученных вымораживанием продуктов электрического разряда арах $H_2O$ или $H_2O_2$. Последующее изучение этих радикалов * не дало возможно- определить, какой радикал получается из разряда. Трудность определения обуслов- алась тем, что в разряде с избытком хватает энергии для разрыва любой связи и, мс того, имеется широкая возможность для вторичных реакций, особенно, на по- хности.

В работе [3] авторы наблюдали спектр электронного парамагнитного резонанса икала, полученного облучением 40%-ного раствора $H_2O_2$ ультрафиолетовым све- . Но в приведенной ими фотографии сигнал зним с шумами, и поэтому сделать даже ественные выводы из сравнения спектров ьзя.

В работе [4] на частоте 350 *мггц* наблю- ся радикал, дающий спектр парамаг- ного резонанса в виде дублета с расстоя- м 10 *гс*. Он был приписан радикалу $OH^{\cdot}$. т радикал был получен облучением льда чами и мог наблюдаться только при пературе $T = 4°$ K. Нами же радикал нодался при $T = 77°$ K. Поэтому мы могли воспользоваться результатами рабо- [4] для идентификации получаемых нами льтатов.



*а* *б*

Рис. 1. Магнитное поле возрастает слева направо

Для определения радикала, получаемого из разряда, мы решили получить радикал $H_2O_2$ путем облучения ультрафиолетовым светом и сравнить его спектр электрон- ) парамагнитного резонанса со спектром радикала из разряда.

Для получения радикала нами был специально изготовлен кварцевый сосуд Дью- с впаянными шлифованными окнами для облучения помещенного в сосуд образ- Образцы приготовлялись в плоской алюминиевой кювете диаметром 15 *мм* и глу- ой 3 *мм*, которая охлаждалась жидким азотом. В кювету наливалась 98%-ная 2 при температуре замерзания.

После того как вся жидкость промерзала, кювета вместе с образцом полностью ружалась в азот. В большинстве случаев нам удавалось получать прозрачные нки без трещин.

На стенке кюветы имелся штифт, который вставлялся в мельхиоровую трубку, епленную на крышке кварцевого сосуда Дьюара так, чтобы образец находился про- окна сосуда на расстоянии ~1 *мм* от него.

Источником света служила ртутная лампа сверхвысокого давления СВДШ-1000 ) W) с полным световым потоком 50 000 *лм*. Тепловое излучение лампы поглощалось ным фильтром толщиной 5 *см*. Свет фокусировался на образец кварцевой линзой етром 10 *см* и фокусным расстоянием 13 *см*.

Спектр электронного парамагнитного резонанса облученного образца показы- наличие в образце свободных радикалов. Возникает вопрос, какие же радикалы и получаться при облучении.

Энергия связи O — H равна 110 *ккал/моль*, что соответствует кванту света с дли волны $\lambda = 2600$ Å. Такие короткие волны практически отсутствуют в спектре ртут

* Изучение было проведено нами совместно с А. Б. Ценципер и результаты т опубликованы.

на $Mn^{2+}$, марганец практически не попадал в электроосадок хрома. Замечательным является тот факт, что ион семивалентного марганца восстанавливается до металла, а ион марганца более низкой валентности ($Mn^{2+}$) в тех же условиях не разряжается на катоде. Это подтверждает высказанное предположение о механизме электроосаждения хрома.

Сплав хрома с селеном. Этот сплав получается из раствора хромовой, серной и селеновой кислот. При этом обнаружено, что селен можно вводить как в виде селеновой, так и в виде селенистой кислоты.

Из раствора, содержащего 250 *г/л* $CrO_3$; 2,5 *г/л* $H_2SO_4$ и 36,2 *г/л* $H_2SeO_4$, осаждается сплав следующего состава: 37% Se и 63% Cr. Выход по току сплава мало отличается от выхода по току хрома из того же раствора без добавки селена. Изменение условий электролиза, как и в предыдущем случае, приводило к изменению качества и процентного состава электролитического осадка. Как видно из этого примера, совместное восстановление ионов селена с хромом удается осуществить лишь благодаря введению в раствор селена в виде анионов $SeO_3^{2-}$ и $SeO_4^{2-}$.

Сплав хрома с рением. Аналогично сплавам Cr — Mn и Cr — Se получается сплав хрома с рением при введении в электролит перренат-иона.

Следует отметить, что аналогичным образом можно получить сплавы, состоящие из трех и более компонентов, однако, не все анионы, как было обнаружено нами, могут быть взаимозаменяемыми, а, следовательно, не все анионы могут войти в пленку. Поэтому для увеличения числа сплавов металлов с хромом необходим индивидуальный подход в каждом отдельном случае.

Резюмируя все вышеизложенное, можно отметить, что на основании развитых нами новых представлений на механизм электроосаждения хрома разработан новый подход к решению вопроса электрохимического получения сплавов хрома с другими элементами, а также разработаны способы получения сплавов Cr — Mn, Cr — Se и Cr — Re.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
5.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Kasper, J. Res. Nat. Bur., Standards, 14, 693, 1935.
2. S. C. Shome, J. Indian Chem. Soc., 34, 399, 1957.
3. D. G. Rogers, A. A. Burr, J. Elektrochem. Soc., 97, 67, 1950.
4. А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев, Ж.физ.химии, 32, 1900, 1958.
5. А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев, Докл. АН СССР, 98,605,1954. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев и Г. И. Червова, Теория и практика электролитического хромирования, Сб. статей, Изд-во АН СССР. М., 1957

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 1

# ЗОПРОСУ О КОЭФФИЦИЕНТЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

*А. Н. Мурин*

Коэффициентом использования какого-либо процесса, ведущего к разделению изо-в, мы назовем отношение полученного при разделении приращения свободной гии, вычисленной при стандартных условиях, к максимальной работе, которая ет быть реализована при переходе от начального к конечному состоянию в рассмат-емом процессе.

В одной из предыдущих статей [1] мы рассмотрели коэффициент использования одиффузионного метода разделения изотопов. Употребление нами при этом тер-и — коэффициент полезного действия — следует считать неудачным.

В предлагаемой статье мы сравним коэффициенты использования трех методов — ической диффузии, метода Герца (обычной диффузии через пористую перегород-и метода обменных реакций по Юри. Ограничимся хорошо изученным случаем еления изотопов азота и при том начальной стадией разделения, когда обогащае-изотоп находится в изотопной смеси в малом количестве. Напомним, что азот ит из двух стабильных изотопов $N^{14}$ и $N^{15}$ с относительным содержанием в 2 и 0,38%.

Сравнение различных методов мы будем вести по максимальному значению коэф-иента использования для различных (однократных) процессов. Как было указано е, для термической диффузии в газе максимальный коэффициент использования к. и.)

$$\text{м. к. и.} \approx \frac{\alpha^2}{10}\frac{R}{C_v}\frac{T_s}{\overline{T}}\left(\frac{c}{c_0}\right), \tag{1}$$

$\alpha$ — коэффициент термической диффузии ($\alpha = \alpha(\overline{T})$), $m_1$ — масса тяжелой, $m_2$ — а легкой молекулы; $R$ — газовая постоянная; $C_v$ — молекулярная теплоемкость постоянном объеме; $T_s$ — стандартная температура 298° С; $\overline{T}$ — средняя темпера- газа и, наконец, $c/c_0 = n$ — относительная концентрация тяжелого изотопа.

Предположим, что в качестве рабочего газа при разделении изотопов азота выбран екулярный азот $N_2$. Значение $\alpha$ для смеси $N_2^{14}$ и $N^{14}N^{15}$ можно принять равным 9 при 600° К [3].

В таком случае равенство (1) дает нам для максимального коэффициента ис-ьзования термодиффузионного метода разделения изотопов $N_2^{14}$ и $N^{14}N^{15}$.

$$\text{м. к. и.} \approx 3\cdot 10^{-6}\left(\frac{c}{c_0}\right). \tag{2}$$

При разделении изотопов диффузией через пористую перегородку (первый ме- Герца [3]) мы можем считать, что употребляемые насосы не обладают заметным кционирующим действием. Тогда

$$p_1' - p_1^0 = a\sqrt{m_1}p_1^0; \quad p_2' - p_2^0 = a\sqrt{m_2}p_2^0, \tag{3}$$

$p_{1,2}^{0,'}$ — парциальные давления изотопов по разные стороны пористой перегородки > $p^0$); $a$ — коэффициент, зависящий от параметров пористой перегородки и на-. Приращение свободной энергии из-за разделения изотопов при прохождении через пористую перегородку составляет на одну граммолекулу газа

$$\Delta F_{\text{изот}} \approx RT_s\Delta n = RT_s\frac{\Delta n}{n}\left(\frac{c}{c_0}\right). \tag{4}$$

Потеря свободной энергии, связанная с расширением газа от давления $p_2'$ давления $p_2^0$ $(p_1 \ll p_2)$, составляет

$$\Delta F = RT \ln \frac{p_2'}{p_2^0}.$$

Заметим, что

$$\left|\frac{\Delta n}{n}\right| = \frac{\dfrac{p_1'}{p_2'} - \dfrac{p_1^0}{p_2^0}}{p_1^0 \, . \, p_2^0} = \frac{p_1' / p_1^0}{p_2' / p_2^0} - 1 \approx f - 1,$$

где $f$ -фактор разделения при однократном прохождении газа через порист перегородку.

Равенство

$$\Delta F_{\text{изот}} = RT_s (f-1) \frac{c}{c_0}$$

носит общий характер, не зависящий от метода разделения изотопов.

При помощи уравнений (4), (5) и (6) мы получаем для коэффициента исполь-вания (к. и.)

$$\text{к. и.} \approx \frac{1}{2} \frac{\dfrac{\Delta m}{m}\left(1 - \dfrac{p_2^0}{p_2'}\right)}{\ln \dfrac{p_2'}{p_2^0}} \left(\frac{c}{c_0}\right) \text{ при } \left(\frac{\Delta m}{m} \ll 1\right),$$

где

$$\Delta m = m_1 - m_2; \quad m = (m_1 + m_2)/2.$$

Это выражение достигает максимума п $p_2'/p_2^0 = 1$, т. е. в случае, мыслим только теоретически

$$\text{м. к. и.} \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m} \left(\frac{c}{c_0}\right).$$

Надо отметить, что на практике к. отличается от своего максимального зн чения не больше, чем на порядок. Для ра деления изотопов $N_2^{14}$ и $N^{14}N^{15}$ по мето Герца мы получаем из (9):

**Максимальные коэффициенты использования различных методов разделения изотопной смеси $N_2^{14}$, $N^{14}N^{15}$**

| Метод | м. к. и. / $\left(\frac{c}{c_0}\right)$ |
|---|---|
| Диффузия (Герца [1]) | $2\cdot 10$ |
| Реакция химического обмена | $1\cdot 10^{-2}$ |
| Термодиффузия | $3\cdot 10^{-6}$ |

$$\text{м. к. и.} \approx 2\cdot 10^{-2} \left(\frac{c}{c_0}\right). \quad (9$$

В качестве примера применения метода обменных реакций мы можем рассмо-реть обогащение азота тяжелым изотопом по реакции

$$N^{14}H_4^+ \text{ (раств.)} + N^{15}H_3 \text{ (газ)} \rightleftarrows N^{15}H_4^+ \text{ (раств.)} + N^{14}H_3 \text{ (газ)}. \quad (1$$

Величина фактора разделения может быть получена как теоретически [4], т и из эксперимента. Экспериментально найденное значение $f = 1{,}031$ [5].

Для оценки величины затрачиваемой в этом случае свободной энергии мож воспользоваться уравнением [6]:

$$NH_3 \text{ (газ)} + H_2O \text{ (жидк.)} = NH_4^+ \text{ (раств.)} + OH^-, \quad \Delta F_{298}^0 = 4080. \quad ($$

Откуда

$$\text{м. к. и.} = \frac{RT_s (f-1)}{\Delta F_{298}^0} \left(\frac{c}{c_0}\right) \simeq 4{,}5\cdot 10^{-3} \left(\frac{c}{c_0}\right). \quad (1$$

ля сравнения м. к. и. для трех методов последний коэффициент [уравнение (12)] олжен быть исправлен на разделение изотопов $N_2^{14}$ и $N^{14}N^{15}$, что дает

$$\text{м. к. и.} = 9\cdot10^{-3}\left|\frac{c}{c_0}\right| \approx 1\cdot10^{-2}. \quad (13)$$

олученные результаты могут быть сведены в таблицу.

Поступило
17.V.1959

## ЛИТЕРАТУРА

А. Мурин, Докл. АН СССР, 43, 400, 1944.
К. Джонс и В. Ферри, Разделение изотопов методом термодиффузии, ИЛ. 1947, стр. 29.
G. Hertz, Z. Physik, 79, 108, 700, 1932.
H. C. Urey and L. Y. Greiff, J. Amer. Chem. Soc., 57, 321, 1935.
H. G. Thode, R. L. Graham and J. A. Ziegler, Canad. J. Res. B., 23, 40, 1945.
Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, ИЛ, 1936.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Х. С. Багдасарьян и Р. И. Милютинская*

В последние годы для количественного исследования радикальной реакционности широкое применение нашел метод конкурирующих реакций. Этот метод позволяет сравнительно простым путем получить ценные данные о связи между скоростью элементарных реакций и строением реагирующих молекул.

Нами разработан новый вариант метода конкурирующих реакций, который в ряде отношений имеет существенные преимущества по сравнению с другими вариантами этого метода. Идея предлагаемого метода заключается в применении меченого радикала $R^{\cdot}$ и определении продуктов реакции путем изотопного разбавления. Эта методика позволяет применить вещества — источники радикалов в малых концентрациях, порядка 0,01 *моль/л*. В этих условиях можно пренебречь реакциями радикалов $R^{\cdot}$ с продуктами реакции, а также побочными реакциями различных радикалов с веществом генерирующим радикалы $R^{\cdot}$. Второе важное преимущество метода заключается в том, что его применение делает излишним количественное выделение продуктов реакции.

Этот метод исследования конкурирующих реакций нами был осуществлен в следующем конкретном варианте при изучении реакций фенильного радикала с ароматическими соединениями.

Перекись бензоила (0,1—0,25 *г*), содержащая 54,6% дейтерия, подвергалась полному разложению при 100° в смеси четыреххлористого углерода и исследуемого вещества ArH (общий объем 25—30 *мл*) в отсутствие воздуха. Дейтерофенильные радикалы, возникающие при распаде перекиси бензоила, в основном вступают в следующие три реакции:

$$d\text{-}C_6H_5^{\cdot} + CCl_4 \xrightarrow{k_2} d\text{-}C_6H_5Cl + \dot{C}Cl_3 \qquad \text{(I)}$$

$$d\text{-}C_6H_5^{\cdot} + ArH \xrightarrow{k_3} d\text{-}C_6H_5\dot{A}rH; \qquad \text{(II)}$$

$$d\text{-}C_6H_5^{\cdot} + ArH \xrightarrow{k_4} d\text{-}C_6H_6 + Ar\cdot . \qquad \text{(III)}$$

Вещество $C_6H_5\dot{A}rH$ является продуктом присоединения $C_6H_5^{\cdot}$ к ArH.

После окончания реакции к реакционной смеси добавлялись хлорбензол и бензол в количестве 1—3 *г* (точные навески), и смесь подвергалась разгонке на ректификационной колонке. Бензол отгонялся вместе с четыреххлористым углеродом, а хлорбензол собирался в интервале 0,5°. В зависимости от состава реакционной смеси и эффективности колонки (применялись колонки с эффективностью от 8 до 30 тарелок) удавалось выделить от 0,4 до 1,5 *мл* хлорбензола с показателем преломления, отличающимся не больше, чем на пять единиц в четвертом десятичном знаке, от показателя преломления исходного хлорбензола. Бензол в смеси с четыреххлористым углеродом нитровался, после чего четыреххлористый углерод отгонялся в вакууме от нитробензола. В воде, полученной после сжигания хлорбензола и нитробензола, определялось содержание дейтерия капельным методом. Было показано, что в условиях наших опытов не протекают обменные реакции, в частности, нитрование бензола протекает без изотопного эффекта [1, 2].

Были поставлены опыты с бензолом, нитробензолом, нафталином и кумолом, полученные результаты собраны в таблице.

В таблице приведены значения констант $k_3/k_2$ и $k_4/k_2$, которые вычислены из следующих очевидных равенств:

$$\frac{\Delta C_6H_5ArH}{\Delta C_6H_5Cl} = \frac{k_3\,[ArH]}{k_2\,[CCl_4]}$$

и

$$\frac{\Delta C_6H_6}{\Delta C_6H_5Cl} = \frac{k_4\,[ArH]}{k_2\,[CCl_4]}.$$

**Выход продуктов реакции при распаде перекиси бензоила в смеси ArH и $CCl_4$ при 100°**

| Молекула ArH | Мол. доля ArH | $\frac{\Delta CO_2}{\Delta ПБ}$ | $\frac{\Delta C_6H_6}{\Delta ПБ}$ | $\frac{\Delta C_6H_5Cl}{\Delta ПБ}$ | $\frac{k_3}{k_2}$ | $\frac{k_4}{k_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ...нзол | 0,85 | 0,85 | — | 0,365 | 0,235 | — |
| ...итробензол | 0,71 | 0,98 | 0,072 | 0,26 | 1,01 | 0,11 |
| » | 0,80 | 0,89 | 0,046 | 0,17 | 0,96 | 0,07 |
| » | 0,79 | 0,89 | 0,099 | 0,16 | 1,04 | 0,16 |
| ...афталин | 0,25 | 0,57 | 0 | 0,41 | 4,4 | — |
| » | 0,13 | 0,76 | 0 | 0,53 | 6,0 | — |
| ...умол | 0,32 | 0,775 | 0,26 | 0,49 | — | 1,1 |

...еличина $\Delta C_6H_5\dot{A}rH$ определялась по разности

$$\Delta C_6H_5\dot{A}rH = \Delta CO_2 - \Delta C_6H_5Cl - \Delta C_6H_6.$$

Если величину $k_3/k_2$ для бензола принять за единицу, то для нитробензола и нафта...ина получим значения 4 и 22. Эти величины очень близки к тем, которые были по...чены Геем и Виллиамсом [3] другим методом.

Если предположить, что в реакции с нитробензолом бензол образуется по ре...кции (III), то для отношения $k_4/k_2$ получим величину 0,11 (среднее из трех опытов). ...аким образом для фенильного радикала вероятность присоединения к кольцу нитро...нзола в $\sim$10 раз больше, чем вероятность отрыва атома водорода от кольца. Этот ре...льтат согласуется с нашим исследованием [2], проведенным другим методом. Для нафта...ина скорости этих реакций отличаются еще больше. Для реакции с кумолом отношение ...$/k_2$ равно 1,1. Эта величина в основном характеризует реакционность третичного атома ...дорода. Если считать что в молекуле нитробензола все атомы водорода отрываются ...инаково легко, то реакционность третичного атома водорода в кумоле в 50 раз боль...е, чем реакционность атомов водорода фенильного кольца.

Приведенные данные показывают некоторые возможности предложенного ме...да. В настоящее время нами ведутся этим методом систематические исследования.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
18.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

...L. Melander, Nature, 163, 599, 1949.
...Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян и ... А. Израилевич, Ж. физ. химии, 31, 1019, 1957.
...D. Hey, G. Williams, Disc. Faraday Soc., 14, 216, 1953.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# О ВОССТАНОВЛЕНИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-ДИБРОМЭТИЛЕНА НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

*С. Г. Майрановский и Л. Д. Бергельсон*

Геометрическая изомерия органических соединений оказывает определенное влияние на их электрохимическое поведение. Различие между изомерами проявляется в стерических препятствиях, затрудняющих подход электрохимически активной группы к поверхности электрода, а также в адсорбционных, сольватационных и других свойствах изомеров, а иногда, особенно, если изомерия затрагивает одинаковые электрохимически активные группы, может меняться и механизм электродного процесса.

В настоящей статье приведены результаты полярографического исследования геометрических изомеров некоторых производных 1,2-дибромэтилена с гидроксильной группой в аллильном положении, и показано, что *цис*- и *транс*-изомеры значительно отличаются по своим деполяризационным свойствам.

## Экспериментальная часть

Исследованы три пары соединений: 1-(1'-оксициклогексил)-1,2-дибромэтилен (I), 3-окси-1,2-дибром-3-метилбутен-1 (II) и 2,5-диокси-3,4-дибром-2,5-диметилгексен (III) [1]:

$C_6H_{10}(OH)-CBr=CHBr$; $(CH_3)_2C(OH)CBr=CHBr$; $(CH_3)_2C(OH)CBr=CBrC(OH)(CH_3)_2$

(I) (II) (III)

Полярограммы снимались в 60%-ном метанольном растворе при 25° на фоне LiBr или $(C_2H_5)_4NBr$ по описанной ранее методике [2]. Капельный электрод имел лопаточку для принудительного отрыва капель [3]; $m = 1{,}62$ *мг / сек*, $t = 0.35$ *сек*.

Все изученные вещества дают на полярограммах по одной ступени восстановления, предельный ток которых имеет диффузионный характер. При равных концентрациях деполяризатора волны *цис*- и *транс*-изомеров имеют практически одну и ту же высоту. Потенциалы полуволн *транс*-изомеров всех изученных веществ более положительны, чем $E_{1/2}$ волн *цис*-производных. Это связано, видимо, с более легким *транс*-элиминированием двух соседних атомов брома.

В случае соединения (I) волна *транс*-изомера очень сильно вытянута. Обратная величина наклона графика $E - \lg i / (i_{\text{пр}} - i)$ для волны *транс*-(I) равна $\sim 200$ mV, тогда как для *цис*-(I) она составляет $\sim 165$ mV [в $0{,}1N$ $(C_2H_5)_4NBr$]. Наклон волн, как известно, определяется величиной $RT / \alpha n_a F$, следовательно, при переходе от *транс*-(I) к *цис*-форме меняется либо коэффициент переноса $\alpha$, либо увеличивается число электронов, переносимых в потенциал определяющей стадии $n_a$. Если справедливо последнее допущение, то при восстановлении *цис*-(I) может частично происходить одновременный перенос двух электронов (т. е. $n_a = 2$) и отрыв сразу обоих атомов Br. Значения $E_{1/2}$ для *транс*- и *цис*-(I) равны, соответственно, —1,15 и и —1,80 V (относительно к. э.).

В случае соединения (II) *транс*-изомер дает в $0{,}1N$ LiBr растянутую (наклон $\sim 140$ mV) волну с $E_{1/2} = -1{,}42$ V, тогда как волна *цис*-(II) сливается с разрядом фона и определить ее $E_{1/2}$ не удалось.

*Цис*- и *транс*-изомеры соединения (III) дают в $0{,}1N$ LiBr растянутые волны с почти одинаковым наклоном ($\sim 200$ mV); их $E_{1/2}$ равны —1,19 и 0,72 V, соответственно (против н. э.).

Микрокулонометрический электролиз, проведенный на примере *транс*-изомера (III) дал для числа электронов, участвующих в электродном процессе, $n = 2$. Очевидно, при восстановлении изученных нами веществ отщепляются атомы Br и

образуются соответствующие ацетиленовые производные. Это подтверждается тем, что исследованный нами в качестве примера 2,5-диметил-гексин-3-диол-2,5 [продукт отщепления двух атомов брома от соединения (III)] на фоне 0 1$N$ $(C_2H_5)_4NBr$ оказался полярографически неактивным.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила
29.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Ж. общ. химии, **27**, 1540, 1957.
2. С. Г. Майрановский, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, В. А. Климова, Докл. АН СССР, **125**, 351, 1959.
3. Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, Заводск. лаборатория, **15**, 1299, 1949.

# СОДЕРЖАНИЕ



## Методы и техника физико-химического исследования

## Дискуссия



## Письма в редакцию



---

# CONTENTS

## Experimental Methods and Techniques



## Discussion



## Communications to the Editor

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны ...язательно иметь направление учреждения. В конце статьи автором должно быть ...азано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и ...милия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть ...иложены адрес автора, место его работы, № телефона для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на ...шинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ...но от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение ...дексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌣, а подстрочные скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, ...я чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, O), ...строчные двумя черточками сверху (например, *o*), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как *с* и *С*, *к* и *К*, *р* и *Р*, *и* и *И*, *s* и *z* и *Z*, *v* и *V*, *w* и *W*. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке, тушью. ...дписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте ...язательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте ...ждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны ...ыть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках ...тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце в виде списка и ...ключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное ...звание книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных ...кобках. Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные работы (кроме ...ссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов кроме общепринятых (т. е., ...п. и т. д.). Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг*; ...рамм — *г*; грамм-молекула — *г-моль*; миллиграмм-молекула — *мг-моль*; метр — *м*; дециметр — *дм*; сантиметр — *см*; миллиметр — *мм*; литр — *л*; миллилитр — *мл*; квадратный сантиметр — *см*$^2$, кубический сантиметр — *см*$^3$; орто-, мета-, пара-, —*о*-, *м*- и *п*-; ...рмальный — *N*, децинормальный — 0,1 *N*; молярный — *М*; температура кипения — ...кип., температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны ...держать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме ...ыводов представлять резюме на английском языке, можно писать по-русски; ...этом случае перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо ...казать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам ...ля переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, ...икакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией ...зменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но ...ри возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой ...редставления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

-01591 Подписано к печати 28/I—1960 г. Печ. л. 20,55+ 2 вкл. Уч.-изд. л. 23,5
...ормат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 7 1/2 Зак. 2459 Тираж 3500 экз.

...я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.